

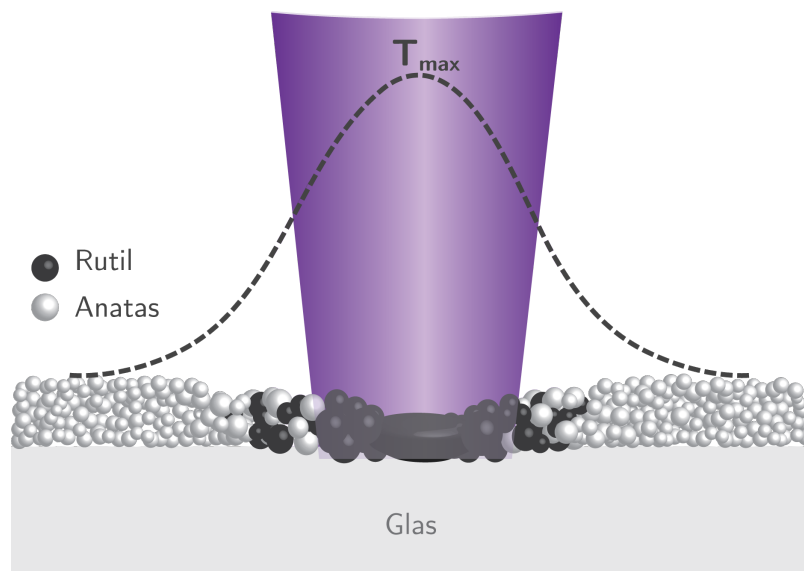
Laserbasierte Modifikation von porösen TiO_2 -, TiO_2/Au - und Au- Materialien

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -



vorgelegt von

Lina Schade

geboren in Bottrop

Fakultät für Chemie der Universität Duisburg-Essen

Dezember 2015

Lisa, in this house we obey
the laws of thermodynamics!

Homer J. Simpson

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 2010 bis Dezember 2015 an der Fakultät für Chemie der Universität Duisburg-Essen unter der Leitung von Prof. Dr. Nils Hartmann in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Eckart Hasselbrink angefertigt.

Tag der Disputation: 21.03.2016

Gutachter: Prof. Dr. Nils Hartmann
Prof. Dr. Christian Mayer
Vorsitzende: Prof. Dr. Elke Sumfleth

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- Prof. Dr. Nils Hartmann für die interessante Themenstellung, die zahlreichen Anregungen sowie für die stetige Unterstützung während der Arbeit;
- Prof. Dr. Christian Mayer für die Übernahme des Zweitgutachtens;
- Prof. Dr. Eckart Hasselbrink für die freundliche Aufnahme in den Arbeitskreis;
- Dr. Steffen Franzka für den gemeinsamen Aufbau der UV-Laser-Anlage, seine kontinuierliche Betreuung und für alle Dinge, die er mir beigebracht hat;
- den Mitgliedern der Arbeitsgruppe Hasselbrink für die gute Zusammenarbeit und die angenehme Arbeitsatmosphäre;
- Sebastian Hardt und Sven Reichenberger für die Herstellung der Nanopartikel;
- Ursula Giebel für die unzähligen Stunden am REM;
- Oliver Ochedowski für die Einweisung in die Raman-Spektroskopie;
- Oleg Prymak und Georg Bendt für das Anfertigen der XRD-Messungen sowie der Rietfeld-Analyse;
- Kevin Dzialkowski für die erfolgreiche Mitarbeit im Rahmen seiner Bachelor-Arbeit;
- dem ICAN und seinen Mitarbeitern, insbesondere Markus Heidelmann, für die Möglichkeit mithilfe von verschiedenen Messmethoden meine Proben zu analysieren;
- dem NanoEnergieTechnikZentrum (NETZ), dem Ziel2Programm, dem Ministerium für Innovation, Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen sowie der Europäischen Union für die finanzielle Unterstützung;
- Elisabeth Przyklenk für das Korrekturlesen dieser Arbeit;
- meiner Familie, besonders meiner Mutter Ursula Kuhlmann, für die immerwährende Unterstützung;
- und natürlich meinem Mann Martin Schade dafür, dass er immer für mich da ist.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	5
2.1. Nanomaterialien	5
2.1.1. Nanopartikel	9
2.1.2. Nanoporöse Materialien	11
2.2. Titandioxid	12
2.2.1. Kristallstrukturen von Titandioxid	14
2.2.2. Eigenschaften	17
2.2.3. Anwendungen	19
2.3. Nanoskaliges Gold	25
2.3.1. Gold-Nanopartikel	25
2.3.2. Nanoporöses Gold	28
2.3.3. Anwendung und Strukturierung	31
2.4. Hybride Titandioxid/Gold-Materialien	35
2.4.1. Eigenschaften	35
2.4.2. Anwendungen	37
2.5. Sintern	38
2.5.1. Sintermechanismus	38
2.5.2. Lasersintern	42
2.5.3. Lasersintern von Titandioxid/Edelmetall-Materialien	45
3. Experimentelles	47
3.1. Verwendete Materialien	47
3.1.1. Nanopartikel	47
3.1.2. Nanoporöses Gold	48
3.1.3. Substrate und Chemikalien	49
3.2. Präparation dünner Nanopartikelschichten	50
3.2.1. Reinigen der Glassubstrate	50
3.2.2. Dispergieren der Nanopartikel	50
3.2.3. Beschichten der Glassubstrate	51
3.3. Reinigen und Beschichten von nanoporösem Gold	52

3.4. Laserstrukturierung.....	52
3.4.1. Lasersystem.....	52
3.4.2. Bestimmung des Spotdurchmessers.....	56
3.4.3. Strukturierung an Luft.....	57
3.4.4. Strukturierung in verschiedenen Reaktionsmedien.....	58
3.4.5. Strukturierung von nanoporösem Gold.....	59
3.4.6. Erzeugung des Musters.....	60
3.5. Herstellung einer Farbstoffsolarzelle.....	62
3.5.1. Präparation der Titandioxid-Schicht.....	62
3.5.2. Sintern einer Titandioxid-Elektrode.....	63
3.5.3. Färben einer Titandioxid-Elektrode.....	63
3.5.4. Zusammensetzen der Solarzelle.....	64
3.5.5. Befüllen der Zellen.....	65
3.6. Charakterisierungsmethoden.....	67
3.6.1. Lichtmikroskopie.....	67
3.6.2. Elektronenmikroskopie.....	68
3.6.3. Rasterkraftmikroskopie.....	70
3.6.4. Röntgenpulverdiffraktometrie.....	71
3.6.5. Raman-Spektroskopie.....	73
3.6.6. Röntgenphotoelektronenspektroskopie.....	74
3.6.7. Optische Charakterisierung.....	76
3.6.8. UV/Vis/NIR-(Mikroskop-)Spektroskopie.....	78
3.6.9. Flugzeitsekundärionenmassenspektrometrie.....	80
3.6.10. Strom-Spannungs-Messungen.....	81
4. Ergebnisse und Diskussion.....	85
4.1. Strukturierung von Titandioxid-Nanopartikelschichten.....	85
4.1.1. Charakterisierung der nativen Titandioxid-Nanopartikelschicht.....	85
4.1.2. Charakterisierung von Punktstrukturen.....	94
4.1.3. Charakterisierung von Linienstrukturen.....	108
4.1.4. Charakterisierung von großflächig bearbeiteten Bereichen.....	111
4.1.5. Einfluss verschiedener Reaktionsmedien.....	148
4.1.6. Charakterisierung von Farbstoffsolarzellen.....	153
4.1.7. Zusammenfassung.....	158

4.2. Strukturierung von hybriden Titandioxid/Gold-Nanopartikelschichten.....	163
4.2.1. Charakterisierung der nativen Titandioxid/Gold-Nanopartikelschicht	164
4.2.2. Charakterisierung von Punktstrukturen.....	170
4.2.3. Charakterisierung von großflächig bearbeiteten Bereichen	178
4.2.4. Charakterisierung von Farbstoffsolarzellen.....	209
4.2.5. Zusammenfassung.....	212
4.3. Strukturierung von nanoporösem Gold	218
4.3.1. Charakterisierung des nativen, nanoporösen Golds	218
4.3.2. Charakterisierung von Punktstrukturen.....	222
4.3.3. Mathematisches Modell	227
4.3.4. Oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie.....	233
4.3.5. Zusammenfassung.....	236
5. Zusammenfassung	237
6. Anhang	245
6.1. Publikationsliste	245
6.2. Vorträge und Poster	246
6.3. Verwendete Abkürzungen und Symbole	247
6.4. Tabellen	253
6.5. Abbildungen	258
6.6. Lasermuster.....	264
7. Literaturverzeichnis.....	271
8. Erklärung	301
9. Lebenslauf.....	303

1 Einleitung

„Titandioxid ist die eierlegende Wollmilchsau der Chemie“ [1]. Auch wenn dieses Zitat aus der Süddeutschen Zeitung etwas hochgegriffen ist, handelt es sich bei Titandioxid dennoch um ein sehr vielseitig einsetzbares Material, das unter anderem in alltäglichen Produkten, wie Farben, Lacken oder Kunststoffen verwendet wird. Diese Anwendungen gehen primär auf seinen hohen Brechungsindex und die daraus resultierende weiße Farbe zurück. Darüber hinaus hat Titandioxid weitere interessante Eigenschaften, die das Einsatzspektrum jenseits der weißen Farbe deutlich erweitern. So weist es photokatalytische Eigenschaften im UV-Bereich auf. Daher findet es beispielsweise in Oberflächen, an denen Schadstoffe und Verunreinigungen photokatalytisch abgebaut werden können, Verwendung [2]. Darüber hinaus kann es auch in Energieanwendungen wie der Farbstoffsolarzelle eingesetzt werden [3].

Für photovoltaische und -katalytische Anwendungen reichen die photokatalytischen Eigenschaften alleine nicht aus. Materialien für solche Anwendungen benötigen eine große Oberfläche, denn der Lichteinfang und die Anzahl von katalytisch aktiven Zentren nimmt mit steigender Oberfläche zu. Große Oberflächen können durch Nanomaterialien, also Materialien mit einer Strukturgröße unter 100 nm, erreicht werden [4]. Aufgrund der geringen Größe ist die Anzahl der Oberflächenatome im Vergleich zu einem makroskopischen Festkörper sehr groß und die Oberflächeneigenschaften überwiegen. Somit unterscheiden sich die Eigenschaften von Nanomaterialien von denen der entsprechenden Festkörper. Nanomaterialien können in verschiedenen Formen vorliegen. Die bekannteste Form sind Nanopartikel. Diese können großtechnisch mit verschiedenen Verfahren in ausreichender Menge hergestellt werden. So werden TiO_2 -Nanopartikel z. B. im NanoEnergieTechnikZentrum der Universität Duisburg-Essen durch die Gasphasensynthese hergestellt und stehen somit für verschiedene Anwendungen im Bereich der Energietechnik zur Verfügung.

Einleitung

In Form von Pulvern ist der Einsatz von Nanopartikeln allerdings nur begrenzt möglich. Werden beispielsweise TiO_2 -Nanopartikel in Farbstoffsolarzellen eingesetzt, ist aufgrund des geringen elektrischen Kontakts zwischen den einzelnen Partikeln die Effizienz der Solarzelle sehr niedrig. Erst durch die Verbindung der Nanopartikel untereinander und somit der Bildung eines festen, nanoporösen* Netzwerks kann der elektrische Kontakt hergestellt und die elektrische Leitfähigkeit verbessert werden. Nanoporöse Materialien zeichnen sich neben dem hohen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis auch durch eine mechanische Stabilität aus. Durch die Verarbeitung von Nanopartikeln zu nanoporösen Materialien können deren Eigenschaften weiter optimiert werden, indem beispielsweise verschiedene Arten von Nanopartikeln miteinander verbunden oder die Porenstrukturen modifiziert werden.

Die Bildung eines nanoporösen Netzwerks kann durch Sintern von Nanopartikeln erreicht werden. Konventionell werden dabei Nanopartikelschichten im Ofen erhitzt, so dass die Partikel miteinander versintern. Dieses Verfahren hat den Nachteil, dass es nur eine homogene Bearbeitung der kompletten Schicht erlaubt. Häufig ist es jedoch von Vorteil nicht eine homogene, sondern eine für die Anwendung optimierte, strukturierte Schicht zu erhalten. So könnte sich beispielsweise der Lichteinfang von Farbstoffsolarzellen durch eingefügte Streuzentren verbessern lassen. Für katalytische Anwendungen wäre der Aufbau dreidimensionaler, hierarchischer Strukturen, also Strukturen, die immer feiner verästeln, vorteilhaft. Diese Strukturen könnten einen verbesserten Zu- bzw. Abfluss der Reaktanten innerhalb des Katalysators ermöglichen.

Neben einer Anpassung der Struktur kann auch die chemische Modifikation nanoporöser Materialien für viele Anwendungen von Vorteil sein. So kann z. B. die photovoltaische und -katalytische Aktivität von Titandioxid durch ein angepasstes Anatas/Rutil-Verhältnis, den beiden primären Kristallmodifikationen von Titandioxid, erhöht werden [5]. Anatas lässt sich durch Erhitzen in Rutil umwandeln. Die beiden Modifikationen weisen unterschiedliche Eigenschaften, wie eine unterschiedlich große Bandlücke auf [6]. Auch die Herstellung hybrider Materialien durch z. B. die Zugabe von Gold-Nanopartikeln zum Titandioxid kann die Eigen-

(*) Der Begriff nanoporös wird im Folgenden als Sammelbegriff für mikroporöse Materialien (0.2-2nm), mesoporöse Materialien (2-50nm) und makroporöse Materialien (50-1000nm) verwendet.

schaften des nanoporösen Materials deutlich verändern. Solche hybriden, nanoporösen Titandioxid/Gold-Materialien zeigen eine erhöhte Lichtabsorption im sichtbaren bzw. nahen Infrarot-Bereich und darüber hinaus interessante elektronische Eigenschaften, die z. B. den Einsatz als Katalysator ermöglichen [7, 8]. Auch im umgekehrten Fall, also der Beladung von nanoporösem Gold mit TiO_2 -Nanopartikeln, lässt sich die photokatalytische Aktivität erhöhen [9]. Nanoporöses Gold wird durch das sogenannte Entlegieren, also dem Entfernen des Silberanteils aus einer Silber/Gold-Legierung, hergestellt. Es weist eine dreidimensionale, schwammartige Struktur mit Porengrößen im Nanometerbereich auf, die sich homogen von der Oberfläche bis in das Volumen erstreckt. Nanoporöses Gold kann nicht nur als Trägermaterial für Nanopartikel verwendet werden, sondern ist als solches bereits ein vielversprechendes Material.

Eine Möglichkeit, nanoporöse Materialien im Mikro-/Nanometer-Bereich zu bearbeiten und somit die porösen Strukturen und die chemische Zusammensetzung für verschiedene Anwendungen anzupassen, bietet die Laserbearbeitung [10]. Bei der Laserbearbeitung wird ein Laserstrahl auf die Oberfläche fokussiert. Durch Absorption des Laserlichts erwärmen sich die Partikel und können lokal versintern. So können verschiedene Strukturen erzeugt oder die Materialien chemisch modifiziert werden. Durch die Verwendung von Lasern unterschiedlicher Wellenlänge kann die Laserenergie selektiv in verschiedenen Materialien absorbiert werden und dort verschiedene Prozesse induzieren. Die Laserbearbeitung zeichnet sich darüber hinaus durch einen geringen technischen Aufwand, eine hohe Bearbeitungsgeschwindigkeit sowie ein einfaches Upscaling im Hinblick auf eine Serienfertigung aus [11].

Ziel dieser Arbeit ist es, die Laserbearbeitung von nanoporösen TiO_2 - und TiO_2/Au -Nanopartikelschichten sowie von nanoporösem Gold für photovoltaische und spektroskopische Anwendungen zu demonstrieren. Die Veränderung dieser Materialien durch die Laserbearbeitung wird in Abhängigkeit von den Laserparametern analysiert. Aus diesen Daten werden Rückschlüsse auf die zugrundeliegenden Prozesse und Mechanismen gezogen. Darüber hinaus wird der Einsatz solcher laserbearbeiteter Schichten in Farbstoffsolarzellen bzw. laserbearbeiteter, nanoporöser Goldsubstrate in spektroskopischen Anwendungen dargestellt. Hierdurch werden neue Wege zur Herstellung und Modifikation von nanoporösen Materialien aufgezeigt.

2 Grundlagen

2.1 Nanomaterialien

Der Begriff „Nano“ leitet sich vom griechischen *Nanos* (= Zwerg) ab. So werden Materialien mit einer Strukturgröße zwischen 0.2 und 100 nm als Nanomaterialien bezeichnet [4]. Wie in Abbildung 2.1 zu sehen ist, gibt es viele verschiedene Arten von Nanomaterialien. Sie können sich z. B. durch ihre chemische Zusammensetzung oder ihre Form unterscheiden. Dabei wird zwischen Materialien unterschieden, die in einer, zwei oder drei Dimensionen Abmessungen im Nanometerbereich aufweisen [12]. Nanopartikel gehören zu den 0D-Materialien. Beispiele für 1D-Nanomaterialien sind Nanostäbe oder Nanoröhren. Zu den 2D-Materialien zählen Graphen [13], Nanoplättchen oder Nanoschichten. 3D-Materialien sind z. B. nanoporöse Stoffe.

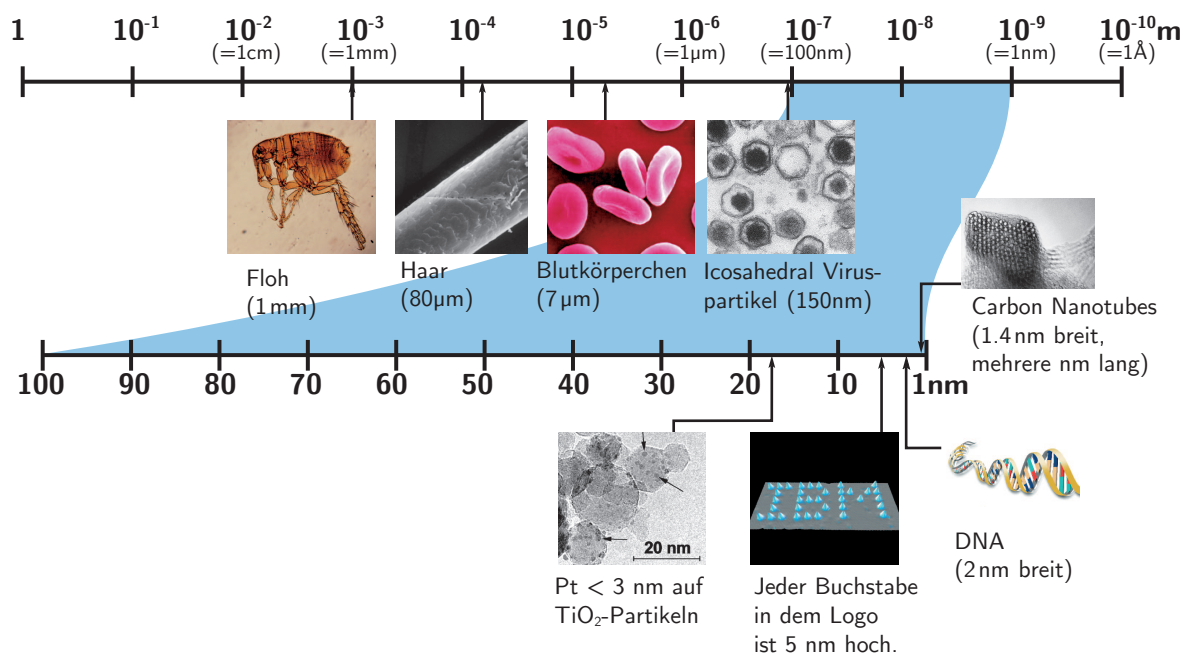


Abbildung 2.1: Größenverhältnisse von Nanomaterialien mit Beispielen nach [4].

Bei der Darstellung von Nanomaterialien unterscheidet man zwei Verfahren [14]: Bottom-up und Top-down (Abbildung 2.2). Mit Bottom-up werden Darstellungsmethoden bezeichnet, bei denen die Nanomaterialien durch physikalische oder chemische Prozesse aus kleineren Precursoren, wie Atomen, Ionen oder Molekülen, hergestellt werden. Beispiele hierfür sind Selbstorganisation [15], Fällungsreaktionen [16] oder Gasphasensynthesen [17]. Im Gegensatz dazu werden die Nanomaterialien bei den Top-down-Verfahren aus größeren Strukturen, beispielsweise durch Mahlen [18], Laserablation [19] oder Lithografie [20], hergestellt. Auch die photothermische Strukturierung von Monoschichten gehört zu den Top-down-Verfahren [21].

Für Nanomaterialien ist ihr Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis kennzeichnend. Aufgrund ihrer geringen Größe nimmt die Zahl der schwächer gebundenen Oberflächenatome im Vergleich zu einem dreidimensional-unendlichen Festkörper (englisch: *bulk*) zu. Abbildung 2.3 (a) zeigt die Anzahl der Volumen- und Oberflächenatome eines Gold-Nanopartikels in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers. Es ist deutlich zu erkennen, dass unterhalb einer Partikelgröße von 3 nm die Anzahl der Oberflächenatome überwiegt.

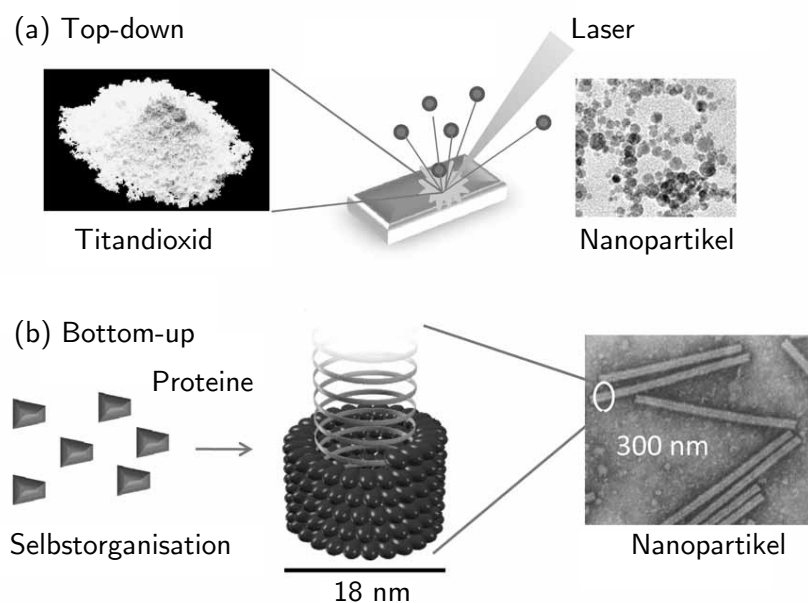


Abbildung 2.2: Top-down und Bottom-up Ansatz zur Darstellung von Nanomaterialien nach [22]. Herstellung von Titandioxid-Nanopartikeln durch Laserablation (a). Bildung der Hülle des Tabakmosaikvirus, die durch Selbstorganisation von 2130 identischen Proteinen entsteht (b).

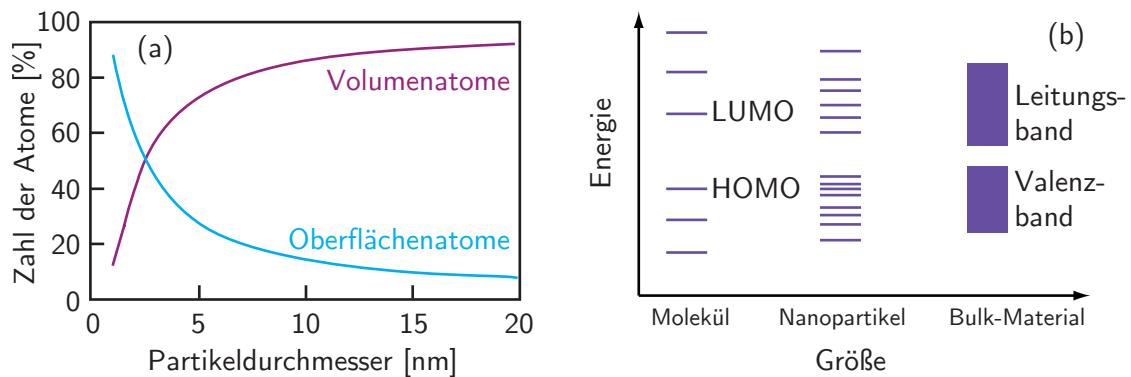


Abbildung 2.3: (a) Relative Anzahl der Volumen- und Oberflächenatome in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers von Gold-Nanopartikeln nach [23]. (b) Energieniveaus von Molekül, Nanopartikel und Bulk-Material nach [24].

Durch die zunehmende Anzahl an Oberflächenatomen unterscheiden sich die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Nanomaterialien deutlich von den entsprechenden Bulk-Materialien. Diese Unterschiede lassen sich qualitativ in drei Untergruppen ordnen [23]:

Oberflächenabhängige Partikeleigenschaften: Dies sind Oberflächeneigenschaften, die auch die Oberfläche des Bulk-Materials zeigt. Diese Eigenschaften sind bei Nanomaterialien allerdings stärker ausgeprägt. So haben Nanopartikel beispielsweise eine höhere katalytische Aktivität als die entsprechenden Bulk-Materialien [25]. Aufgrund des großen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses besitzen Nanopartikel viele katalytisch aktive Zentren an der Oberfläche und wenige inaktive Volumenatome.

Größenabhängige Partikeleigenschaften: Diese Eigenschaften stehen in direktem Zusammenhang mit den kleinen Abmessungen von Nanomaterialien. Nanoskalige Farbpigmente, wie beispielsweise Eisenoxide, haben gegenüber klassischen Farbpigmenten den Vorteil, dass sich daraus optisch transparente Schichten herstellen lassen. Wie in Abbildung 2.4 erkennbar ist, ist die Streuung an nanoskaligen Farbpigmenten kleiner, wodurch die Transparenz der Schicht erhalten bleibt. So lassen sich transparente, aber dennoch gefärbte Beschichtungen für verschiedene Anwendungen, wie z. B. Farbfilter, Lacke oder Kunststoffe erhalten [26, 27]. Weitere Beispiele für größenabhängige Partikeleigenschaften sind Interferenzeffekte (photonische Kristalle [28]) oder superparamagnetische Nanopartikel [29].

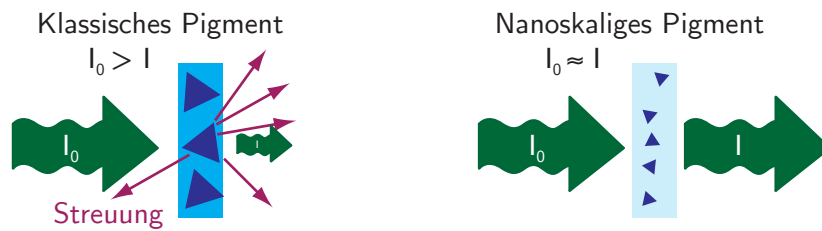


Abbildung 2.4: Vergleich von klassischen und nanoskaligen Farbpigmenten nach [27].
 I_0 : eingestrahlte Lichtintensität, I : transmittierte Lichtintensität.

Größenabhängige Quanteneffekte: Bei größenabhängigen Quanteneffekten (*Quantum Size Effect*) wird die elektronische Struktur der Nanomaterialien unmittelbar von deren Größe beeinflusst, da beim Übergang vom Atom mit definierten Energieniveaus zu Bulk-Materialien die Größe der Bandlücke abnimmt bzw. für Metalle sogar verschwindet (Abbildung 2.3 (b)). Beispiele sind die Verschiebung der Plasmonenresonanz von Gold-Nanopartikeln (vgl. Kapitel 2.3.1) oder die größenabhängige Farbe und Lumineszenz von Halbleiterquantenpunkten [24].

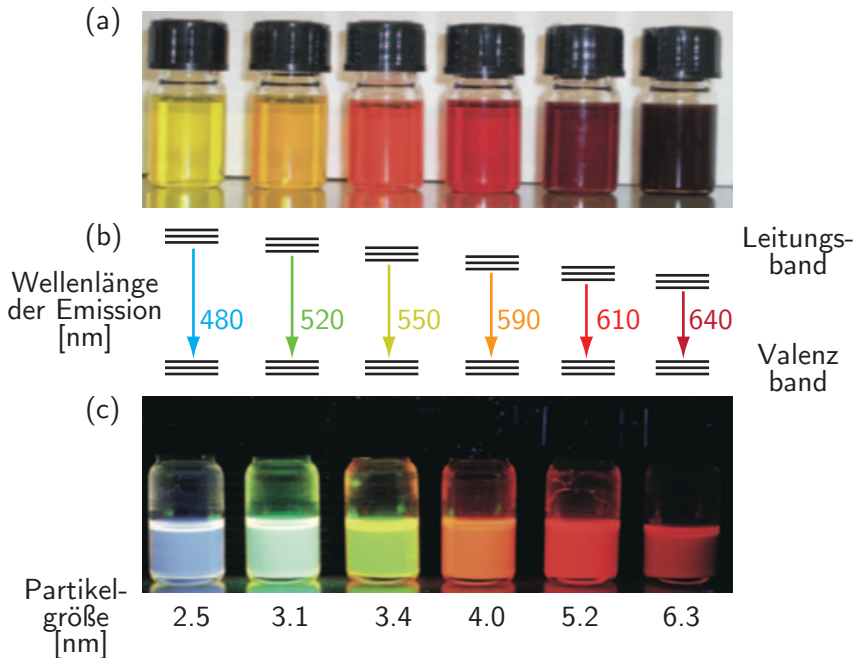


Abbildung 2.5: CdSe-Halbleiterquantenpunkt: (a) Farben der Suspensionen in Toluol im sichtbaren Licht; (b) schematischer Verlauf von Bandabstand und Emissionsfarbe in Abhängigkeit von der Partikelgröße; (c) Lichtemission der Suspensionen in Toluol bei Anregung mit UV-Licht nach [23].

2.1.1 Nanopartikel

Nanopartikel (NP) gehören zu den 0D-Nanomaterialien, da sie in allen drei Raumrichtungen annähernd die gleichen Abmessungen haben. Sie können in verschiedenen Formen auftreten, die sich in sieben Kategorien unterteilen lassen: sphärisch, stabähnlich, 2D-polygonal, 3D-polyhedral, verzweigt, komplex und hohl [30] (Abbildung 2.6).

Meist liegen Nanopartikel nicht als Primärpartikel, sondern in Form von Agglomeraten und Aggregaten vor, da sie aufgrund ihrer großen Oberfläche und der damit verbundenen hohen Oberflächenenergie zu Agglomeration bzw. Aggregation neigen [31]. Als Primärpartikel werden die kleinsten Einzelteilchen bezeichnet, die aus Kristalliten oder Körnern (bei Metallen) aufgebaut sind. In Aggregaten (lat.: *aggregare* = ansammeln) sind die Primärpartikel über Flächen fest miteinander verbunden. Die spezifische Oberfläche von Aggregaten ist daher kleiner als die Summe der darin enthaltenen Primärpartikel [32]. Agglomerate (lat.: *agglomerare* = zusammenballen, anhäufen) bestehen aus schwach gebundenen Primärpartikeln, Aggregaten oder einer Mischung aus beiden. Sie sind meist an Ecken oder Kanten miteinander verbunden. Die spezifische Oberfläche von Agglomeraten ist daher annähernd genauso groß, wie die Summe der darin enthaltenen einzelnen Primärpartikeln bzw. Aggregaten. Agglomerate entstehen durch Anziehungskräfte, wie van-der-Waals- oder elektrostatische Kräfte, zwischen unterschiedlich geladenen Partikeln [33]. Bei Aggregaten bilden sich durch Sintern oder Rekristallisation kovalente Bindungen zwischen den Partikeln aus. Daher lassen sich Agglomerate durch Dispergieren zerteilen, während Aggregate nur durch Mahlen aufgebrochen werden können.

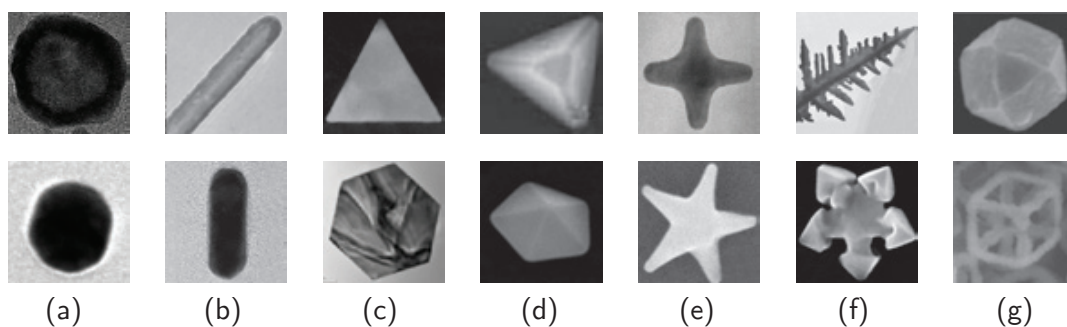


Abbildung 2.6: Verschiedene Nanopartikel-Formen: sphärisch (a), stabähnlich (b), 2D-polygonal (c), 3D-polyhedral (d), verzweigt (e), komplex (f) und hohl (g), nach [30].

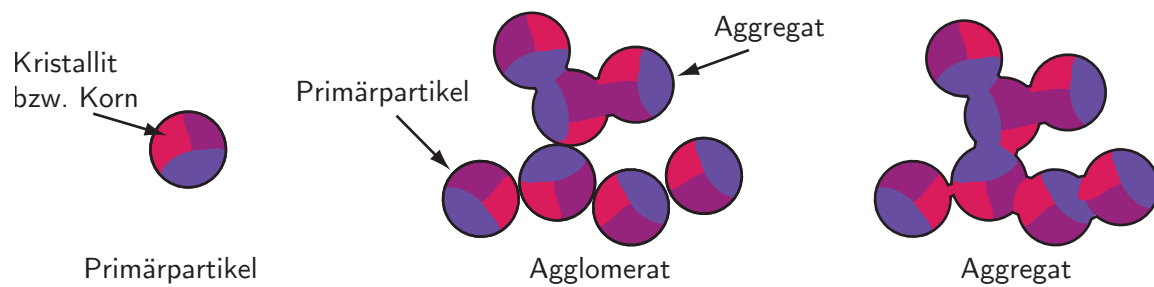


Abbildung 2.7: Kristallit, Primärpartikel, Agglomerat und Aggregat.

Die Agglomeration ist von verschiedenen Faktoren, wie der Partikelgröße, -form, Oberflächenladung oder der Kristallstruktur, abhängig [34, 35]. Für viele Anwendungen ist die Bildung von Aggregaten bzw. Agglomeraten jedoch unerwünscht. Daher werden die Primärpartikel beispielsweise sterisch mithilfe von Liganden oder elektrostatisch durch Oberflächenladungen stabilisiert [36].

Nanopartikel sind im Alltag in vielen verschiedenen Bereichen zu finden [37]. Diese reichen von Kosmetika, über Nahrungsmittel bis hin zu Medizinprodukten. Auch in Papier, Farben, der Autoindustrie und in der Landwirtschaft werden Nanopartikel verwendet. So vielseitig wie ihre Anwendungsgebiete, sind auch die verwendeten Materialien. In Abbildung 2.8 ist die Anzahl der Produkte mit Nanopartikel-Materialien, die industriell am häufigsten verwendet werden, dargestellt. Silber-Nanopartikel haben mit Abstand den größten Marktanteil, aber auch die in dieser Arbeit verwendeten TiO_2 - und Gold-Nanopartikel werden in großem Maßstab eingesetzt.

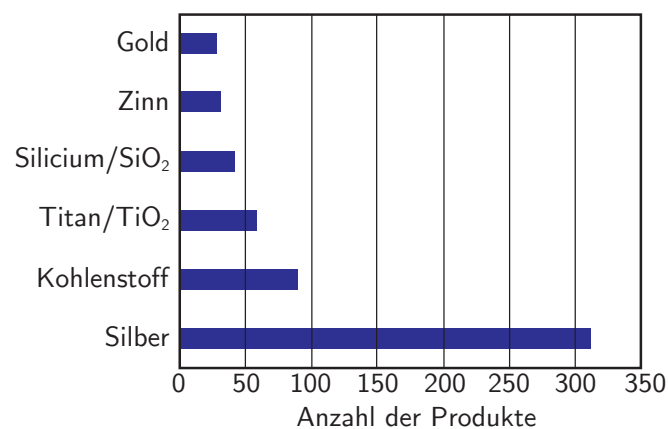


Abbildung 2.8: Anzahl von Produkten mit Nanopartikeln aus verschiedenen Materialien im Jahr 2010 nach [38].

2.1.2 Nanoporöse Materialien

Nanoporöse (np) Materialien gehören zu den 3D-Materialien. Sie zeichnen sich durch eine dreidimensionale, schwammartige Struktur aus. Im Allgemeinen weisen diese Materialien eine Porosität (Volumenverhältnis von Porenraum zum Gesamtvolumen) zwischen 0,2-0,95 auf [39]. Dabei werden zwei Arten von Poren unterschieden: offene und geschlossene Poren. Bei offenen Poren sind die Hohlräume miteinander und mit der Oberfläche des Materials verbunden, während sie bei geschlossenen Poren voneinander isoliert sind. Auch wenn nanoporöse Materialien von der IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) in Abhängigkeit von der Porengröße in drei Unterkategorien unterteilt werden, wird in dieser Arbeit ausschließlich die Bezeichnung nanoporös als Sammelbegriff verwendet [40]: mikroporöse Materialien (0,2-2 nm), mesoporöse Materialien (2-50 nm) und makroporöse Materialien (50-1000 nm).

Nanoporöse Materialien können sowohl aus organischen [41] bzw. anorganischen Stoffen [42] oder einer Kombination aus beiden [43] hergestellt werden (Abbildung 2.9). Neben künstlich erzeugten np-Materialien gibt es auch natürliche, wie beispielsweise Zeolithe [44]. Es gibt verschiedene Darstellungsmethoden [45, 46]. Ein Beispiel ist das Entlegieren, bei dem die unedlere Komponente einer Legierung entfernt wird [47]. Durch die Porosität weisen diese Materialien ein hohes Oberflächen-Volumen-Verhältnis auf, wodurch sich ihre Eigenschaften von entsprechenden Bulk-Materialien unterscheiden. Dabei lassen sich chemische, optische und mechanische Eigenschaften in Abhängigkeit von der Porengröße anpassen. Daraus ergeben sich eine Vielzahl von verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten, wie Membranen [48], Aktuatoren [49], Sensoren [50] oder Katalysatoren [51]. Außerdem können sie in Energieanwendungen, z. B. als poröse Elektroden für Brennstoff-, Solarzellen oder Batterien eingesetzt werden [52].

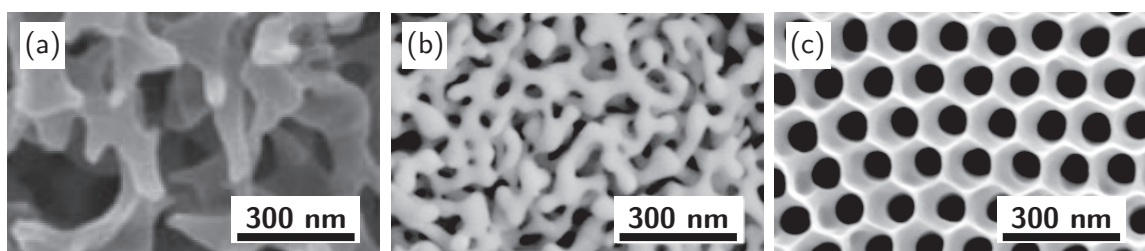


Abbildung 2.9: (a) Nanoporöses Polyurethan [53], (b) Gold [54] und (c) TiO_2 [55].

2.2 Titandioxid

Titandioxid (TiO_2) ist ein Halbleiter, der aufgrund seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften in vielen Anwendungen zum Einsatz kommt. TiO_2 -Partikel lassen sich auf verschiedenen Wegen herstellen. In der Industrie kommt der Sulfat- oder der Chlorid-Prozess zum Einsatz, bei denen als Ausgangsmaterial Ilmenit bzw. mineralisches Rutil verwendet werden [56].

Ein wichtiges Verfahren für die Herstellung von TiO_2 -Nanopartikeln ist die Flammenaerosolsynthese [17, 57]. Dieses Verfahren wird beispielsweise großtechnisch unter dem Namen Aerosol-Verfahren angewendet [58]. Dabei wird ein Precursor, z. B. Titan-tetrachlorid (TiCl_4) in der Flamme zunächst zu Monomeren umgesetzt. Die Monomere bilden nach verschiedenen, parallel ablaufenden Mechanismen Nanopartikel [59]. Dieser Prozess ist schematisch in Abbildung 2.10 dargestellt. Ein möglicher Mechanismus ist die Bildung instabiler Cluster, die durch Kondensation von weiteren Monomeren zu Nanopartikeln heranwachsen. Auch können die Monomere koagulieren und anschließend zu Nanopartikeln versintern. Im Reaktor werden nicht nur die Partikel gebildet, es ändert sich auch ihre Morphologie durch Kristallisation oder Verdampfen. Der Transport aus dem Reaktor erfolgt entweder über Brown'sche Bewegung, Gasstrom oder Resublimation an der Reaktorwand. Die Partikelgröße kann beispielsweise durch die Flammtemperatur und die Verweilzeit im Verbrennungsraum variiert werden [60].

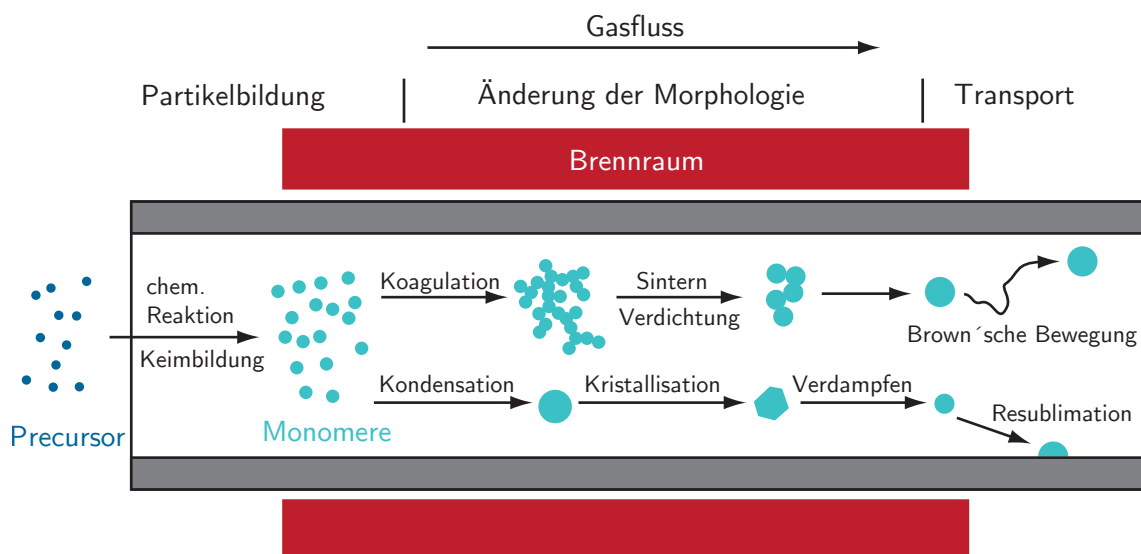


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der Partikelbildung im Flammenreaktor nach [59].

Neben Titanatetrachlorid können auch weitere Precursoren eingesetzt werden. Die in dieser Arbeit verwendeten Nanopartikel wurden beispielsweise aus einer Lösung von Titanatetraisopropoxid (TTIP) in Isopropanol hergestellt. Die Herstellung erfolgte in einem Spray-Synthesereaktor, der schematisch in Abbildung 2.11 dargestellt ist. Ein Gemisch aus Methan und Sauerstoff dient als Pilotflamme. In der Sprayflamme verbrennt die TTIP-Lösung, die mit Sauerstoff zerstäubt wird, zu TiO_2 , CO_2 und Wasser [61].

Ein weiteres Verfahren ist die Sol-Gel-Methode [62]. Dabei werden zunächst TiO_2 -haltige Sole aus Precursoren, wie Titanetrachlorid oder Titanalkoxiden hergestellt. Die Precursoren werden hydrolysiert und kondensiert und bilden kolloidale Dispersionen, sogenannte Sole. Durch Verdampfen des Lösungsmittels nähern sich die einzelnen Teilchen des Sols einander an und es kommt zu einer dreidimensionalen Vernetzung der einzelnen Teilchen, dem Gel. Durch verschiedene Techniken lassen sich aus dem Gel Nanopartikel, (poröse) Schichten oder Fäden herstellen [63, 64]. Die Größe der Nanopartikel und deren Form lässt sich bei dem Sol-Gel-Verfahren variieren [65, 66].

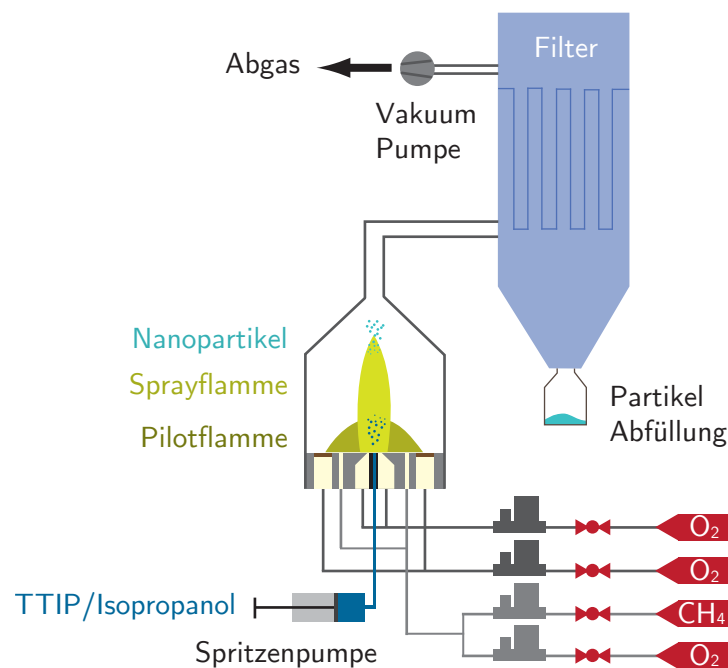


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung des Spray-Synthesereaktors nach [67].

2.2.1 Kristallstrukturen von Titandioxid

In der Natur kommt Titandioxid in drei verschiedenen Kristallstrukturen, sogenannten Modifikationen, vor: Rutil, Anatas und Brookit. Neben diesen drei natürlichen Modifikationen existieren viele Hochdruck- und Hochtemperatur-Modifikationen [68], wie zum Beispiel die kubische [69] oder die cotunnite [70] Struktur. Die verschiedenen Modifikationen unterscheiden sich in ihren Eigenschaften und ihrer Struktur. So ist die cotunnite Modifikation beispielsweise eines der härtesten, bekannten polykristallinen Materialien [71]. Für die meisten Anwendungen sind allerdings nur die natürlichen Modifikationen, besonders Rutil und Anatas von Interesse, daher werden im weiteren Teil dieser Arbeit die anderen Modifikationen außer Acht gelassen.

Unter Standardbedingungen ist Rutil die thermodynamisch stabilste Modifikation für den makroskopischen Festkörper (Bulk). Bei erhöhten Temperaturen wandeln sich die metastabilen Phasen Anatas und Brookit irreversibel zu Rutil um [72, 73]. Die Umwandlung ist dabei von verschiedenen Faktoren, wie Reinheit [74], Dotierung [75], Temperatur, Druck, Partikelgröße und -form [76] abhängig. Bei Nanopartikeln unterhalb einer kritischen Partikelgröße von ~ 14 nm ist Anatas stabiler als Rutil [76-78]. Rutil-Nanopartikel haben eine höhere freie Oberflächenenergie ($\sim 1.9 \text{ J m}^{-2}$) als Anatas-Nanopartikel ($\sim 1.3 \text{ J m}^{-2}$) [79], daher ist die freie Energie von Rutil größer und die relative Phasenstabilität von Anatas und Rutil kehrt sich um. Werden die Anatas-Nanopartikel erhitzt, wachsen sie zunächst bis sie die kritische Partikelgröße überschritten haben. Erst dann tritt die Phasenumwandlung zu Rutil ein [6].

In den verschiedenen Kristallstrukturen sind die Sauerstoff- und Titan-Ionen unterschiedlich angeordnet. Abbildung 2.12 zeigt beispielsweise die Elementarzelle von Rutil (a) und Anatas (c). Sowohl beim Rutil als auch beim Anatas ist ein Ti^{4+} -Ion oktaedrisch von sechs O^{2-} -Ionen umgeben und jedes O^{2-} -Ion hat drei Ti^{4+} -Nachbarn. Anatas und Rutil unterscheiden sich in der Verzerrung und der Anordnung der Oktaeder [80]. Die Oktaeder lassen sich mithilfe der Bindungslängen und -winkel beschreiben. Jeder Oktaeder hat zwei apikale und vier äquatoriale Sauerstoff-Ionen [81]. Dementsprechend wird zwischen apikalen (d_{ap}) und äquatorialen ($d_{\text{äq}}$) Bindungslängen und -winkeln (α_{ap} bzw. $\alpha_{\text{äq}}$) unterschieden (Tabelle 2.1).

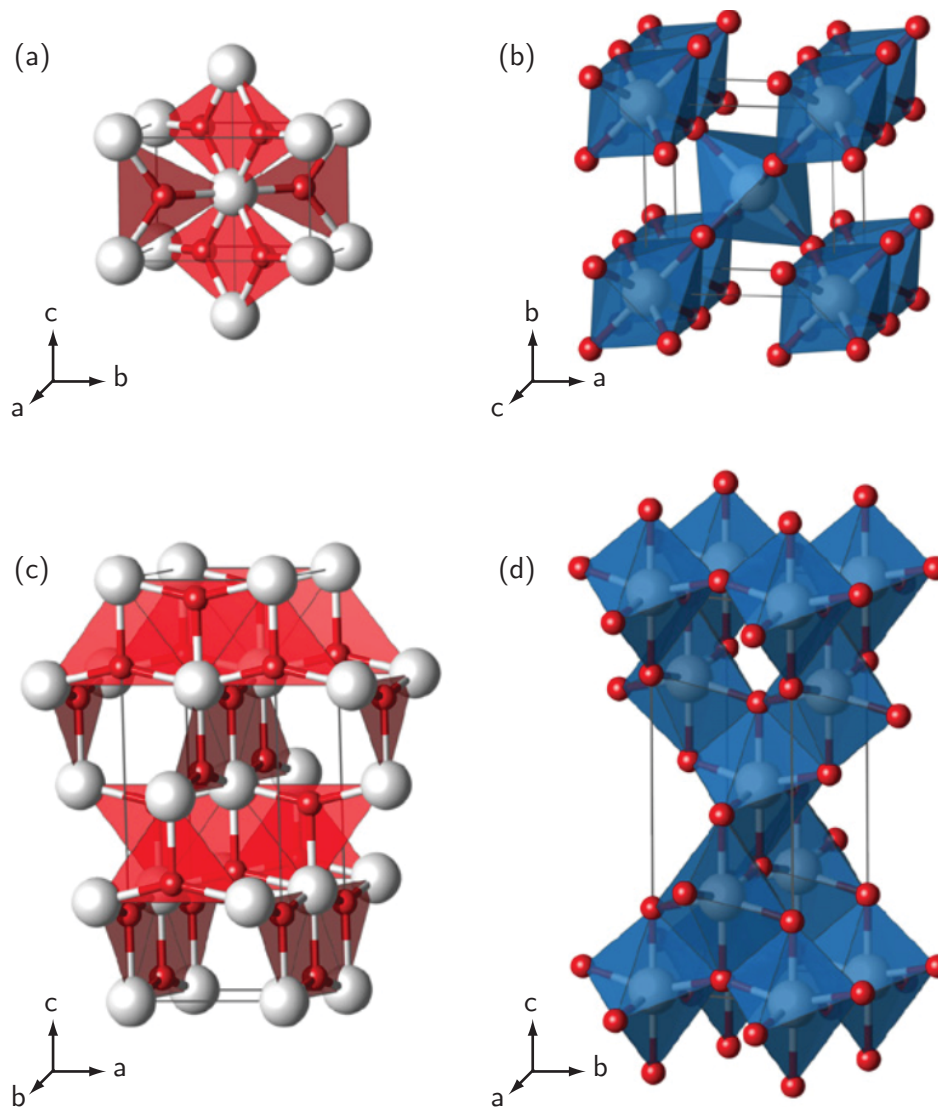


Abbildung 2.12: Elementarzelle (a, c) und Kristallgitterausschnitt (b, d) von Anatas (c, d) und Rutil (a, b). Die Sauerstoffatome sind rot dargestellt und die Titanatome weiß [82].

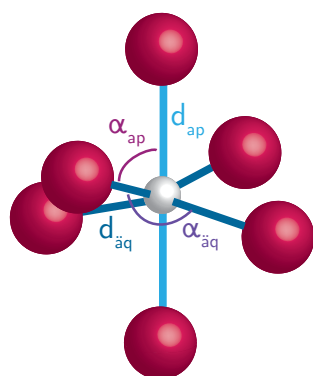
Bei beiden Modifikationen sind die Bindungslängen in apikaler Richtung länger als in äquatorialer Richtung. Die Oktaeder von Anatas weisen eine größere Verzerrung auf als die Oktaeder von Rutil [83], was an den Bindungswinkeln zu sehen ist. So ist beispielsweise der Bindungswinkel in apikaler Richtung zwischen Sauerstoff und Titan bei Rutil 90° während er bei Anatas 102.3° beträgt. Im Vergleich dazu sollten die Winkel in einem unverzerrten Oktaeder 90° betragen.

Grundlagen

Jeder Oktaeder in Rutil ist über zwei Sauerstoff-Ionen-Paare an gegenüberliegenden Kanten mit zwei weiteren Oktaedern verknüpft (siehe Abbildung 2.12 (b)). Dadurch bilden sich lineare Ketten. Diese Ketten sind über die Sauerstoff-Ionen an den Ecken untereinander verknüpft. Somit ist jeder Oktaeder von zehn weiteren Oktaedern umgeben (zwei Oktaeder über die Kantenverknüpfung und acht Oktaeder über die Eckenverknüpfung). Im Gegensatz dazu ist jeder Oktaeder in Anatas über vier Kanten mit weiteren Oktaedern verknüpft. Es bilden sich in diesem Fall Zickzack-Ketten, die ebenfalls untereinander verknüpft sind. In Anatas ist jeder Oktaeder nur von acht weiteren Oktaedern umgeben (vier Oktaeder über die Kantenverknüpfung und vier Oktaeder über die Eckenverknüpfung) [84]. Da bei der Umwandlung von Anatas zu Rutil Bindungen gebrochen und neu gebildet werden, ist die Umwandlung rekonstruktiv. Außerdem ist die c-Achse in Rutil verkürzt, was zu einer Volumenkontraktion von ~8% und somit zu einer höheren Dichte von Rutil im Vergleich zu Anatas führt (siehe Tabelle 2.1) [85].

Anatas und Rutil lassen sich beispielsweise mithilfe der Raman-Spektroskopie (siehe Kapitel 3.6.5) oder der Röntgenbeugung (siehe Kapitel 3.6.4) analytisch unterscheiden.

Tabelle 2.1: Kristalleigenschaften von Anatas und Rutil [83, 86, 87].



	Anatas	Rutil
Kristallstruktur	Tetragonal [83]	Tetragonal [83]
Raumgruppe	$I4_1$ / amd [83]	$P4_2$ / mmn [83]
Gitterkonstante [Å]	$a = 3.785$ [87]	$a = 4.5929$ [87]
	$c = 9.514$ [87]	$c = 2.9591$ [87]
Dichte [$g\ cm^{-1}$]	3.79 [83]	4.13 [83]
d_{ap}	1.964 Å [87]	1.984 Å [87]
d_{aq}	1.937 Å [87]	1.946 Å [87]
α_{ap}	102.3° [86]	90° [86]
α_{aq}	87.4° [86]	98.93° [86]

2.2.2 Eigenschaften

Aufgrund der verschiedenen Kristallstrukturen unterscheiden sich Anatas und Rutil in ihren Eigenschaften. Sie weisen beispielsweise verschiedene elektronische Eigenschaften auf. Die Größe der Bandlücke von Anatas beträgt 3.23 eV, die von Rutil 3.05 eV [6]. Über die Planck-Einstein-Beziehung ist die Absorptionskante λ_{Ab} , bis zu der ein Material Licht absorbiert, über das Planck'sche Wirkungsquantum h und die Lichtgeschwindigkeit c mit der Bandlücke E_g verknüpft:

$$E_g = \frac{h \cdot c}{\lambda_{Ab}} \quad (2.1)$$

Anatas kann demnach nur Licht unterhalb von 385 nm absorbieren, Rutil unterhalb 410 nm. Je kleiner die Partikel sind, desto größer ist die Bandlücke [88] und desto kleiner die Absorptionskante (*Quantum Size Effect*). So haben z. B. Anatas-Nanopartikel mit einer Größe von 3 nm eine Bandlücke von 3.167 eV, während 39 nm große Partikel eine Bandlücke von 3.027 eV aufweisen [89]. Dies äußert sich auch in der Absorptionskante. In Abbildung 2.13 sind die Absorptionsspektren von Anatas-Nanopartikeln mit Größen von 6 bis 48 nm dargestellt. Mit zunehmender Partikelgröße wird die Absorptionskante zu höheren Wellenlängen hin verschoben.

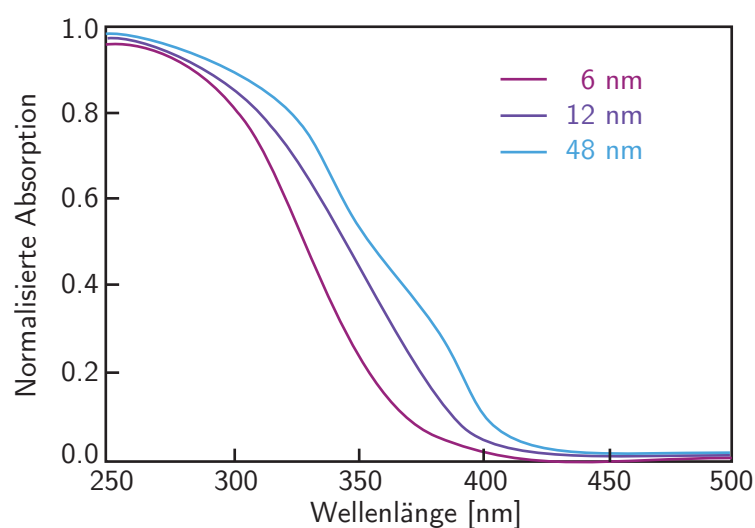


Abbildung 2.13: Absorptionsspektren von Anatas-Nanopartikeln verschiedener Größe [90].

Allgemein ist Titandioxid im sichtbaren Bereich transparent. Durch Reduktion, z. B. durch Wärmebehandlung unter Wasserstoffatmosphäre [91] oder durch Laserbearbeitung [92] zeigen sowohl Anatas als auch Rutil bereits bei geringen Stöchiometrieabweichungen eine Blaufärbung [93]. Aufgrund freier Ladungsträger von den teilweise reduzierten Ti^{3+} -Ionen oder Sauerstoffleerstellen, wird Licht im nahen Infrarot-Bereich absorbiert, was zu der Blaufärbung führt [94]. Die Absorption und somit die Blaufärbung nimmt mit der Reduktion zu [95]. Die Behandlung bei 473 K und 20 bar unter Wasserstoffatmosphäre führt sogar zu schwarzem TiO_2 [96].

Unter UV-Bestrahlung zeigt Titandioxid besondere photokatalytische Eigenschaften. Dabei werden durch Absorption der Photonen Elektronen-Loch-Paare, sogenannte Exzitonen, gebildet, indem Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband angehoben werden (vgl. Abbildung 2.14). Dadurch bildet sich ein elektropositives Loch im Valenzband. Die Exzitonen können rekombiniert oder durch das Material transportiert und an der Oberfläche getrennt werden. Die Elektronen wirken dabei als Reduktions- und die Löcher als Oxidationsmittel. Mit Sauerstoff und Wasser bilden diese Superoxid-Anionen und Hydroxyl-Radikale [97]. Durch eine Vielzahl von Reaktionen können so organische und anorganische Verbindungen angegriffen und zersetzt werden [98, 99]. Sowohl Anatas als auch Rutil zeigen Photokatalyse. Allerdings ist Anatas aufgrund der größeren Bandlücke effektiver als Rutil.

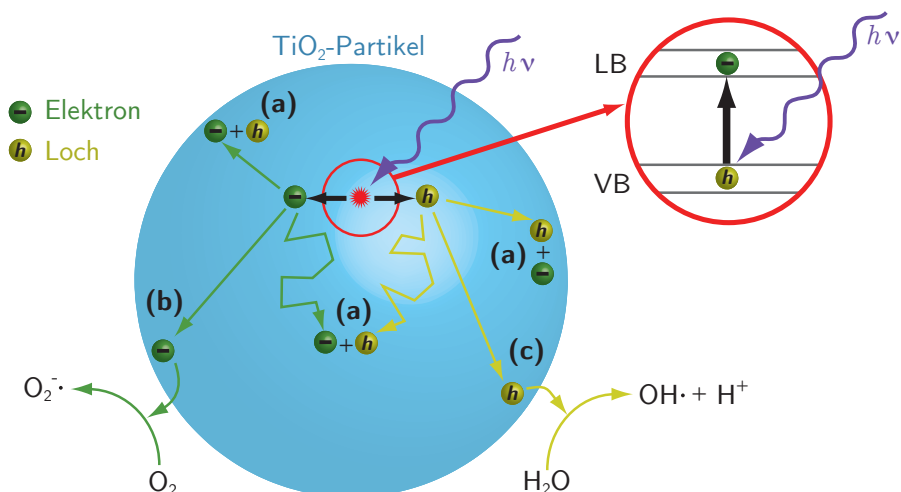


Abbildung 2.14: Mögliche Prozesse im Volumen und an der Oberfläche eines TiO_2 -Partikels nach UV-Bestrahlung: Rekombination (a), Reduktion (b) und Oxidation (c) [100, 101].

Auch die Benetzungseigenschaften ändern sich durch UV-Bestrahlung. Dieser Effekt wird photoinduzierte Superhydrophilie genannt [102]. Nach der Bestrahlung ist der Wasserkontaktwinkel praktisch 0° , die Oberfläche wird vollständig benetzt. Der Kontaktwinkel steigt wieder an, wenn die Probe im Dunkeln gelagert wird und lässt sich durch erneute UV-Bestrahlung wieder auf 0° absenken [103]. Durch die bei der UV-Bestrahlung gebildeten Löcher werden die Sauerstoffatome an der Oberfläche oxidiert. Die Oberflächensauerstoffatome sind schwächer gebunden als die Sauerstoffatome im Inneren des Kristalls. Durch die Oxidation wird die Bindung weiter geschwächt und es können sich Sauerstoffleerstellen bilden. Die Adsorption von Wasser kann zur Bildung von Hydroxyl-Gruppen führen, die durch van-der-Waals-Kräfte Wassermoleküle an der Oberfläche binden können [104]. Konkurrierend zu der Adsorption von Wasser kann auch Sauerstoff an der Oberfläche adsorbieren, was zur Rekombination der Leerstellen führt. Wird die Probe nicht mehr mit UV-Licht bestrahlt, können keine neuen Löcher und somit Sauerstoffleerstellen gebildet werden. Die Anzahl der Leerstellen nimmt durch Rekombination mit Sauerstoffatomen ab und der Kontaktwinkel steigt an.

2.2.3 Anwendungen

Die bekannteste Anwendung von Titandioxid ist der Einsatz als Weißpigment [105]. Aufgrund der hohen Brechzahl n weisen Anatas ($n=2.55$ bei 589.3 nm) und Rutil ($n=2.7$ bei 589.3 nm) eine hohe Deckkraft und ein hohes Aufhellvermögen auf. TiO_2 -Pigmente werden beispielsweise in Farben, Lacken oder Kunststoffen eingesetzt. Der Teilchendurchmesser von TiO_2 -Pigmenten liegt im Bereich von 0.2 und $0.4\text{ }\mu\text{m}$. Durch den photokatalytischen Effekt von Titandioxid können Bindemittel oder Kunststoffe zerstört werden, daher ist es notwendig, die Pigmente zu beschichten. Häufig wird dabei Siliciumdioxid eingesetzt. Da Titandioxid chemisch inert und ungiftig ist, werden die Pigmente auch in Kosmetika, z. B. in Sonnenschutzmitteln oder der Lebensmittelindustrie (europäische Zulassungsnummer: E 171) verwendet. So werden beispielsweise bis zu $5\text{ }\mu\text{g mg}^{-1}$ Titandioxid in Süßigkeiten zur Farbgebung bzw. zur Abdeckung eingesetzt (siehe Abbildung 2.15) [106].

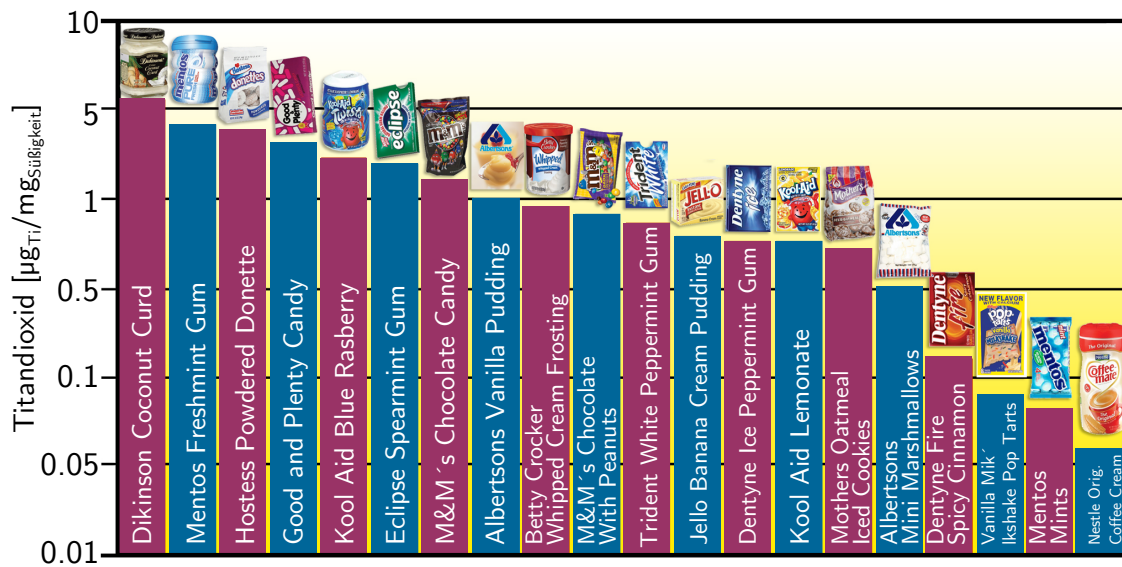


Abbildung 2.15: TiO_2 -Konzentration in Süßigkeiten nach [106].

Außerhalb des klassischen Einsatzes als Weißpigment ergeben sich durch die photokatalytischen Eigenschaften weitere Anwendungsgebiete. So findet Titandioxid als Katalysator Anwendung in der Aufbereitung von Abwässern [107] oder bei der Reduktion von Stickoxiden (NO_x) in Abgasen von Kraftwerken und Müllverbrennungsanlagen [2].

Durch den Einsatz von Titandioxid in Nanopartikelform lässt sich das Anwendungsspektrum erweitern. In Kombination mit der photoinduzierten Superhydrophilie eignen sich TiO_2 -Nanopartikel hervorragend als selbstreinigende Beschichtung [108, 109]. Durch diese Beschichtungen werden Verschmutzungen an Oberflächen langsam durch Lichteinstrahlung oxidiert und Rückstände werden durch Wasser, z. B. Regen oder Tau, entfernt. Im Gegensatz zu den bekannten, selbstreinigenden Lotus-Beschichtungen, die zwar lichtunabhängig arbeiten, aber dafür mechanisch sehr empfindlich sind, sind photokatalytische Beschichtungen auf TiO_2 -Basis mechanisch stabil. Zudem sind die Beschichtungen aus TiO_2 -Nanopartikeln transparent. So finden sie Anwendung auf selbstreinigendem Flachglas, Ziegeln, Farbe oder als transparente Beschichtungen auf Glas, Keramik, Metallen oder Kunststoffen [110-112].

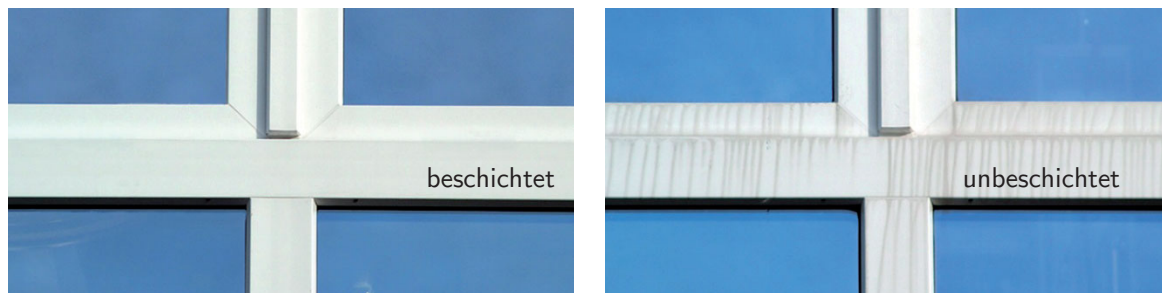


Abbildung 2.16: PVC-Fensterrahmen der Profine GmbH mit photokatalytischer Selbstreinigungsbeschichtung nach 2 Jahren Außenbewitterung an einem Industriegebäude (links). Zum Vergleich: ein herkömmliches Kunststofffenster (rechts) [113].

Abbildung 2.16 verdeutlicht die Wirkung der photokatalytischen Beschichtung auf einem PVC-Fensterrahmen [113]. Im Vergleich zu einem herkömmlichen Kunststofffensterrahmen ist deutlich zu sehen, dass nach mehreren Jahren Außenbewitterung der beschichtete Rahmen kaum verschmutzt ist, während Schmutz in den Kunststoff des unbeschichteten Rahmens eingedrungen ist und ihn verfärbt hat.

Neben Anwendungen in der Oberflächen- und Beschichtungstechnik eignen sich TiO_2 -Nanopartikel auch für den Einsatz in Energieanwendungen. Ein klassisches Beispiel ist die nach dem Erfinder benannte Grätzel- oder Farbstoffsolarzelle (DSSC, *Dye-Sensitized Solar Cell*) [3]. Im Gegensatz zu Bulk-Titandioxid kann in TiO_2 -Nanopartikeln durch die große Oberfläche ein effizienterer Lichteinfang stattfinden, was im Wesentlichen zur Funktionsfähigkeit der Farbstoffsolarzelle beiträgt. In Abbildung 2.17 ist der schematische Aufbau einer Farbstoffsolarzelle dargestellt. Die Photoelektrode besteht aus einem Glassubstrat, das mit einem leitfähigen Oxid (TCO, *Transparent Conducting Oxide*) beschichtet ist [114].

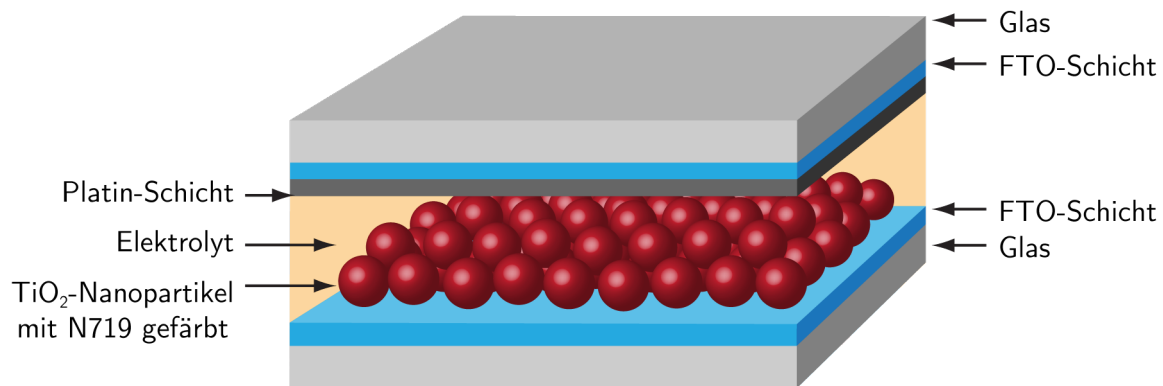


Abbildung 2.17: Schematischer Aufbau einer Farbstoffsolarzelle.

Häufig wird Fluor dotiertes Zinnoxid (FTO) verwendet, da es eine hohe Temperaturstabilität aufweist [115]. Auf der FTO-Schicht ist eine ca. $10\mu\text{m}$ dicke, nanoporöse Schicht aus TiO_2 -Nanopartikeln mit einer mittleren Größe von ca. 15nm aufgebracht [116, 117]. Die Porosität sollte im Bereich von 50 bis 60% liegen [118]. Eine höhere Porosität führt zu weniger Verbindungen zwischen den Teilchen und einer Abnahme der Ladungssammlungseffizienz [119]. Das poröse Nanopartikelnetzwerk ist mit einer Monolage eines Farbstoffes belegt. Der Farbstoff absorbiert das einfallende Licht und geht dabei in einen angeregten Zustand über. Die angeregten Elektronen werden in das Leitungsband der TiO_2 -Nanopartikel übertragen und diffundieren dort zu den Frontkontakten der DSSC [120]. Meist werden Rutheniumkomplexe, z. B. Ruthenizer 535-bisTBA (N719), verwendet, da sie ein breites Absorptionsspektrum, eine relativ lange Lebensdauer des angeregten Zustands und eine gute (elektro-) chemische Stabilität aufweisen [118]. Der angeregte Farbstoff wird durch den Elektrolyten, meist ein I^-/I_3^- -Redoxpaar, unter Bildung von Triiodid (I_3^-) reduziert. Das I_3^- wird durch die Elektronen an der Gegenelektrode wieder zu Iodid (I^-) reduziert [121]. Die Gegenelektrode besteht aus einem Glas, das mit FTO und Platin beschichtet ist. Die dünne Platinschicht dient als Katalysator für die dort ablaufenden Redoxprozesse. In Abbildung 2.18 ist das Energieschema einer Farbstoffsolarzelle dargestellt.

Der aktuell beste Wirkungsgrad von Farbstoffsolarzellen liegt bei 11.9% [122]. Wie in Abbildung 2.19 zu erkennen ist, liegt dieser Wirkungsgrad deutlich unter dem von anderen Typen von Solarzellen, wie beispielsweise der Multijunction-Solarzelle mit 46%. Dennoch bietet die Farbstoffsolarzelle einige Vorteile [123]. Sie ist kostengünstig, umweltverträglich und kann durch einfache Verfahren, wie beispielsweise Siebdruckverfahren, hergestellt werden. Nachteile sind neben der niedrigen Effizienz auch die geringe Langzeitstabilität. Durch Degradation des Farbstoffs oder des Elektrolyten nimmt die Leistung ab.

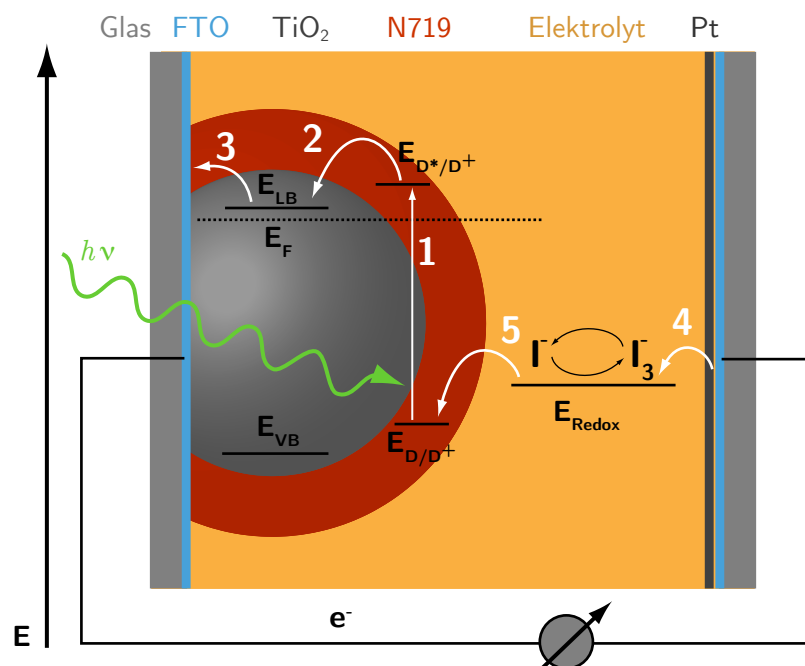


Abbildung 2.18: Energieschema einer Farbstoffsolarzelle.

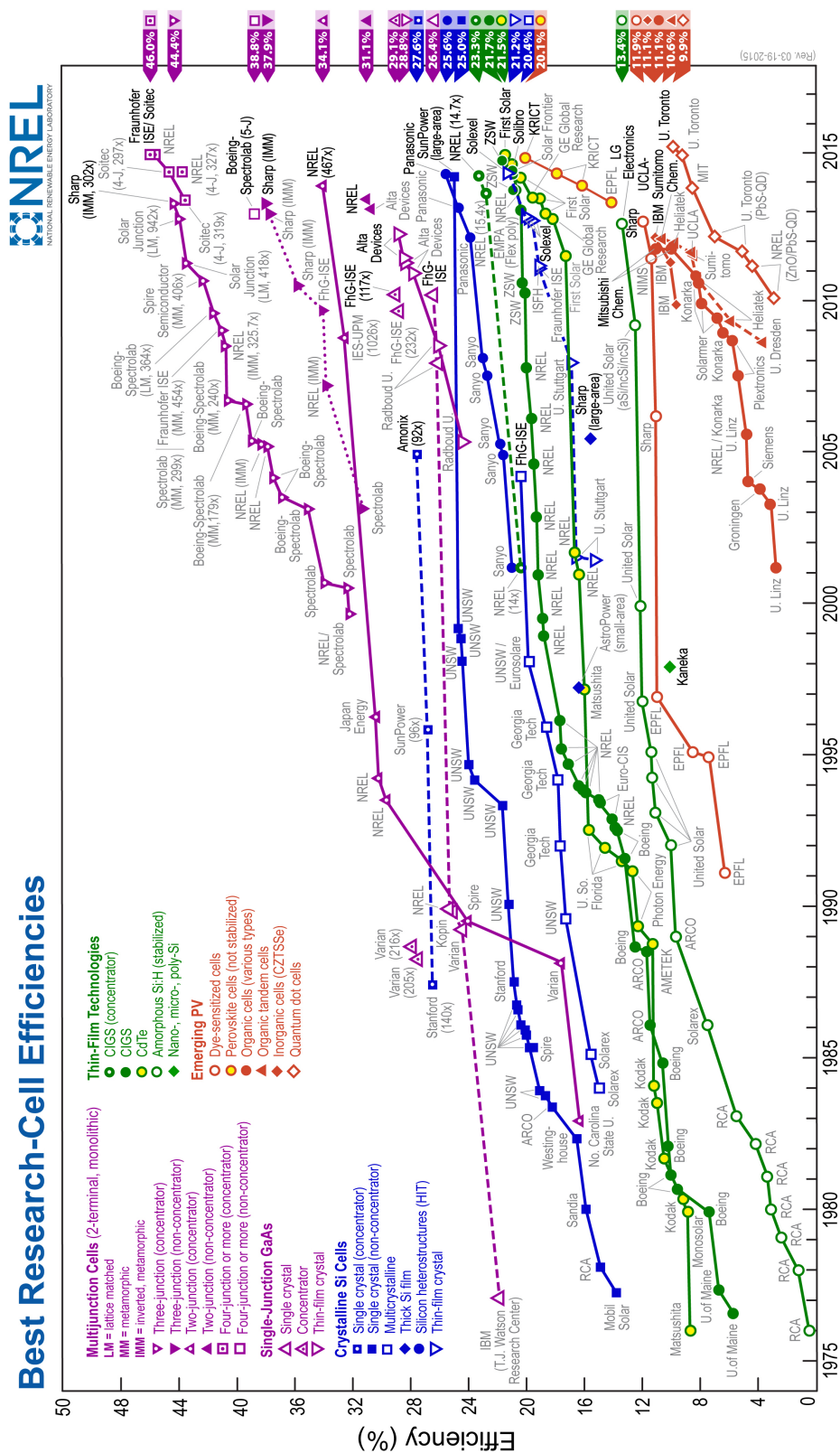


Abbildung 2.19: Wirkungsgrade von Solarzellen [124].

2.3 Nanoskaliges Gold

Nanoskaliges Gold besitzt eine Vielzahl von einzigartigen Eigenschaften, durch die es für verschiedenste Anwendungen interessant ist. Es findet insbesondere in Form von Gold-Nanopartikeln oder nanoporösem Gold schon seit mehreren Jahrhunderten Verwendung. Gold-Nanopartikel wurden beispielsweise im Mittelalter zum Färben von Glas verwendet und schon die Inkas vergoldeten unedle Metalle mit nanoporösem Gold. In dieser Arbeit wurden sowohl Gold-Nanopartikel zum Dekorieren von Titandioxid verwendet, als auch nanoporöses Gold untersucht. Im folgenden Kapitel wird daher auf diese beiden Formen eingegangen.

2.3.1 Gold-Nanopartikel

Gold-Nanopartikel unterscheiden sich in ihren Eigenschaften deutlich von Bulk-Gold. Am bekanntesten ist die größenabhängige Farbe der Nanopartikel von rot bis blau. Dieser Effekt wurde bereits 1857 von Faraday untersucht [125] und 1908 von Mie durch theoretische Berechnungen beschrieben (Abbildung 2.21 (b)) [126]. Die Farbe beruht auf der Anregung von Oberflächen-Plasmonen. Plasmonen kommen durch die Wechselwirkung von Metallen mit elektromagnetischer Strahlung zustande. Die Leitungselektronen werden dabei gegenüber den Ionenrümpfen ausgelenkt. Aufgrund der Coulomb-Anziehung stellt sich eine Rückstellkraft ein, wodurch die Elektronen eine kollektive Schwingung mit bestimmter Frequenz ausführen. Diese Schwingungen werden Plasmonen genannt und sind in Abbildung 2.20 schematisch dargestellt.

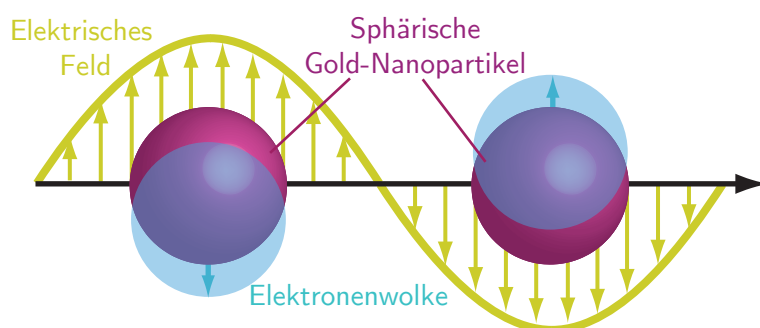


Abbildung 2.20: Schematische Darstellung der Oberflächen-Plasmonen nach [127].

Plasmonen können sowohl im Volumen als auch an der Oberfläche auftreten. Die Anregungsenergie von Oberflächenplasmonen ist aufgrund der fehlenden Bindungspartner in der Regel um einen Faktor $\sqrt{2}$ kleiner als die der Volumen-Plasmonen [128]. In Nanopartikeln dominieren die Oberflächen- und nicht die Volumeneigenschaften. Licht in der Resonanzfrequenz der Oberflächenplasmonen wird also durch Anregung dieser absorbiert. Im Absorptionsspektrum zeigt sich bei dieser Wellenlänge eine Plasmonenbande. Die Wellenlänge dieser Plasmonenbande wird durch die Partikelgröße beeinflusst [129, 130]. In Abbildung 2.21 sind die Absorptionsspektren von sphärischen Gold-Nanopartikeln mit Größen von 9 bis 99 nm dargestellt. Die Plasmonenbanden sind deutlich erkennbar. 9 nm große Partikel haben eine Plasmonenresonanz bei 517 nm. Sie zeigen eine typische rote Farbe. Mit zunehmender Partikelgröße verschiebt sich die Plasmonbande zu höheren Wellenlängen hin. Bei 99 nm großen Partikeln beträgt sie 575 nm. Die Partikel erscheinen violett. Neben der Partikelgröße haben auch die Form und die Liganden bei stabilisierten Gold-Nanopartikeln einen Einfluss auf die Plasmonresonanz [131]. Die Plasmonresonanz führt zu einer Verstärkung des elektromagnetischen Feldes um den Nanopartikel und somit zu einer Beeinflussung seiner direkten Umgebung. Dieser Effekt wird beispielsweise bei der oberflächenverstärkten Raman-Spektroskopie (*Surface Enhanced Raman Spectroscopy*, SERS) ausgenutzt [132].

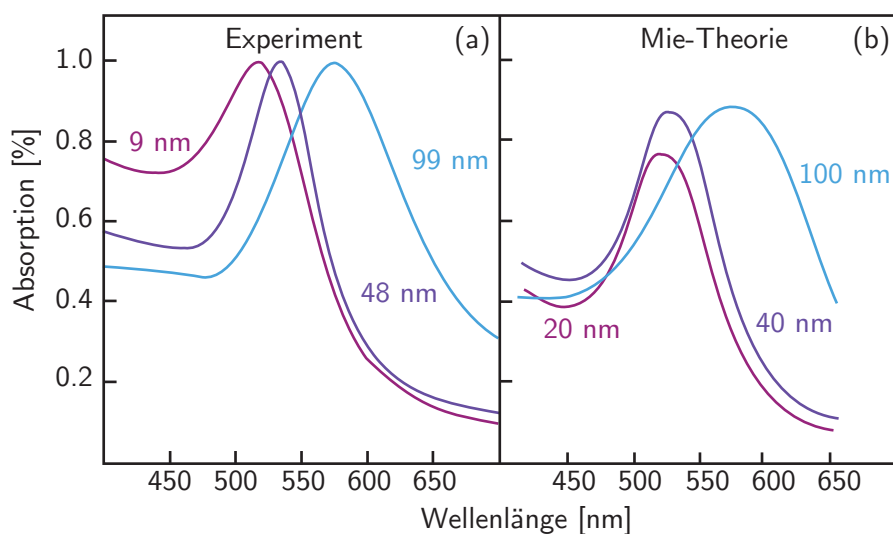


Abbildung 2.21: Absorptionsspektren von sphärischen Gold-Nanopartikeln mit unterschiedlicher Größe, (a) gemessen nach [133], (b) berechnet von Mie [126].

2.3 Nanoskaliges Gold

Es gibt verschiedene Synthesewege für Gold-Nanopartikel. Die bekannteste Synthese ist die von Turkevich et al. entwickelte Citrat-Methode [134]. Gold-Ionen werden dabei durch Erhitzen in Gegenwart von Citronensäure zu elementarem Gold reduziert. Es bilden sich Nanopartikel, die durch das Citrat stabilisiert werden. Das Citrat dient bei der Methode daher nicht nur als Reduktionsmittel sondern auch als Ligand für die entstehenden Nanopartikel. Die Größe der Nanopartikel kann beispielsweise durch Änderung des pH-Wertes [135] oder des Citrat/Gold-Verhältnisses [136] variiert werden. Neben Citrat gibt es viele weitere Reduktionsmittel wie Alkohol [137] oder Glucose [138]. Es lassen sich neben sphärischen Partikeln auch andere Formen [139, 140], wie z. B. Würfel [141], Stäbchen [142] oder Plättchen [143] synthetisieren.

Ein weiterer Syntheseweg für Gold-Nanopartikel ist die Laserablation in Flüssigkeiten [144-146]. Dazu wird ein festes Goldtarget in Wasser mit einem Ultrakurzpuls-Laser abgetragen. Dabei wird der Laserstrahl auf die Substratoberfläche fokussiert. An der Grenzfläche bildet sich eine Plasmawolke. In dieser befinden sich Atome, Ionen und Elektronen. Mit jedem weiteren Laserpuls expandiert die Plasmawolke und es entsteht eine Schockwelle im Inneren des Plasmas. Die Temperatur kann bei mehr als 4000 bis 5000 K und der Druck bei einigen 10 GPa liegen [147]. Während des Prozesses laufen verschiedene Reaktionen innerhalb des Plasmas und an der Grenzfläche zwischen Plasma und dem flüssigen Umgebungsmedium ab. Dabei agglomerieren die Atome, Ionen und Moleküle zu Nanoclustern, die mit Erlöschen des Plasmas zu Nanopartikeln kondensieren [19]. Ein Vorteil der Nanopartikelsynthese mittels Laserablation gegenüber der nasschemischen Synthese ist, dass es möglich ist, ligandenfreie Nanopartikel herzustellen. Außerdem werden keine toxischen Precursoren eingesetzt und es ist kein Phasentransfer für weitere Funktionalisierungen notwendig [148].

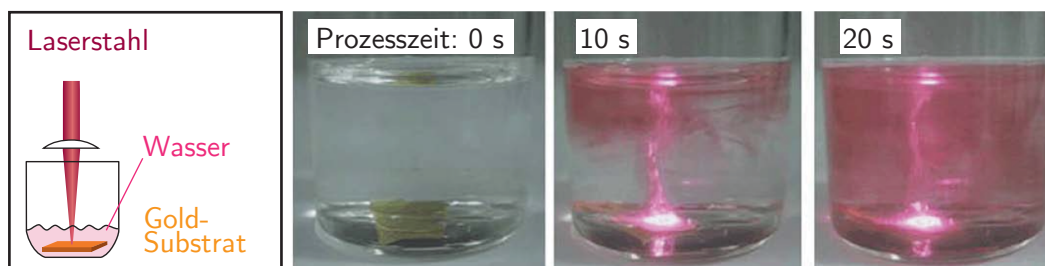


Abbildung 2.22: Funktionsprinzip der Nanopartikelsynthese mittels Laserablation und Fotos während der Synthese nach unterschiedlichen Zeiten [149].

2.3.2 Nanoporöses Gold

Nanoporöses Gold besitzt eine dreidimensionale, schwammartige Struktur, die sich homogen von der Oberfläche bis in das Volumen erstreckt (Abbildung 2.23). Die Poren und Stege haben eine einheitliche Größenverteilung und sind nur wenige zehn Nanometer groß. Aufgrund der Porenstruktur ergibt sich ein großes Verhältnis von Oberfläche zu Volumen. Die große Oberfläche und die Plasmoneneigenschaften führen zu einzigartigen Materialeigenschaften, die Bulk-Gold nicht aufweist. So hat beispielsweise nanoporöses Gold eine hohe katalytische Aktivität für Oxidationsreaktionen, während Bulk-Gold inert ist [150].

Nanoporöses Gold wird durch Entlegieren, also durch das selektive Entfernen der unedleren Komponente aus einer (bi-) metallischen Legierung, hergestellt. Neben dem Lösen der unedleren Komponente findet dabei auch eine Rekonstruktion des zurückbleibenden Goldes statt. Häufig wird hierfür eine Gold/Silber-Legierung verwendet. Allerdings ist es auch möglich, aus anderen Legierungen, wie beispielsweise aus Gold/Aluminium, nanoporöses Gold herzustellen [151, 152]. Das Entlegieren kann nass- oder elektrochemisch erfolgen [153-155]. Die nasschemische Entlegierung mit Salpetersäure wurde bereits 1979 von Forty untersucht [156]. Der Mechanismus der Entlegierung aus einer Golde/Silber-Legierung ist schematisch in Abbildung 2.24 dargestellt. Die Silberatome werden durch die Salpetersäure schichtweise aus der Legierung herausgelöst. Sind die Silberatome aus der obersten Schicht entfernt, diffundieren die Goldatome über die Oberfläche, so dass sich Gold-Cluster bilden können.

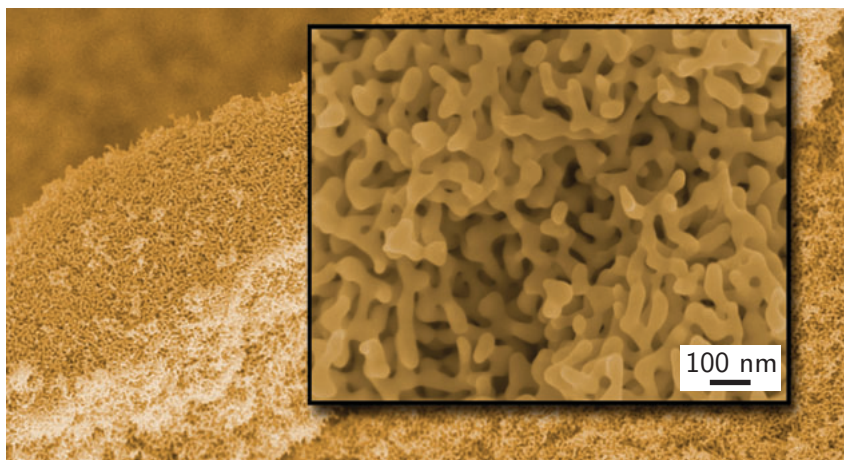


Abbildung 2.23: REM-Aufnahme von nanoporösem Gold [157].

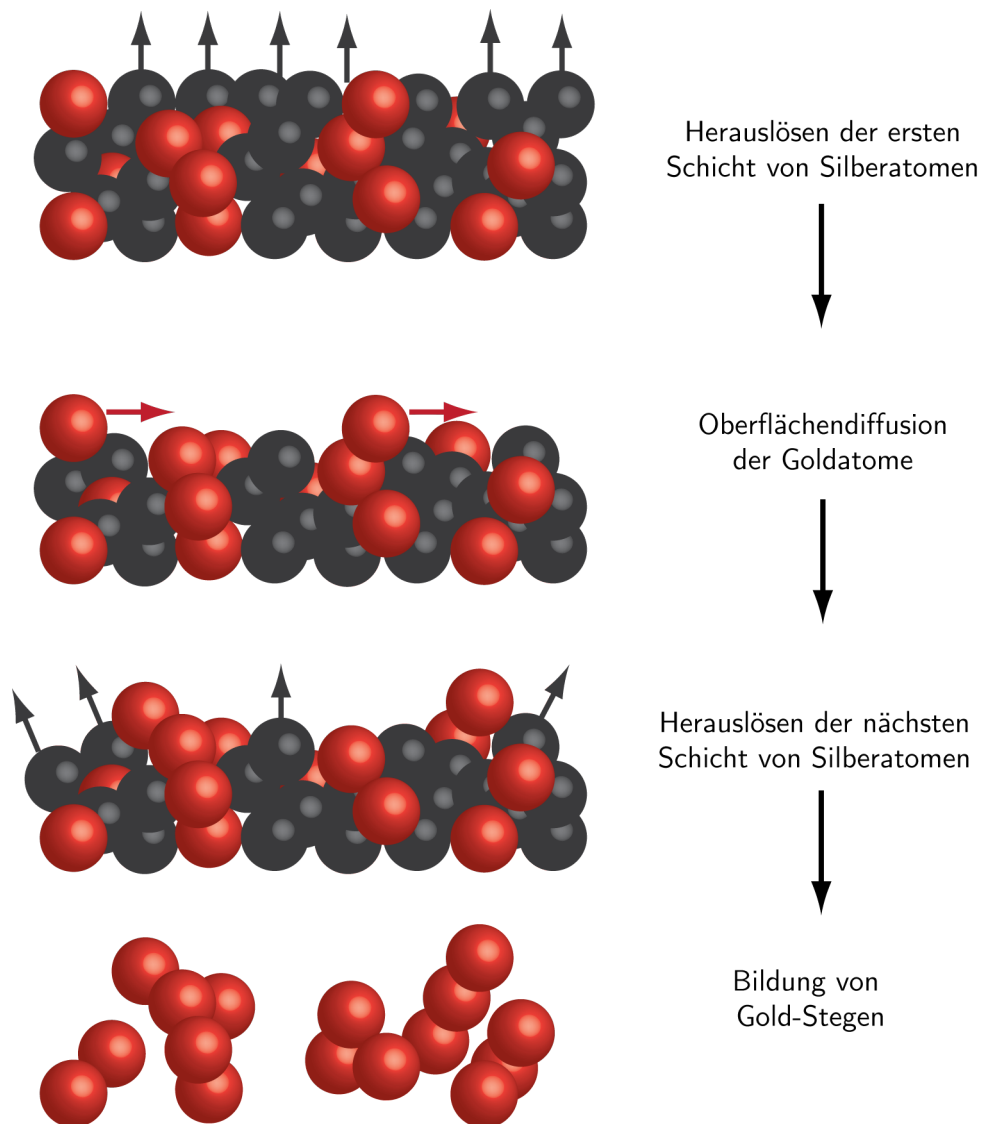


Abbildung 2.24: Mechanismus der Entlegierung von Silber (schwarz)/Gold (rot)-Legierungen.

Dadurch können die Silberatome der nächsten Schicht gelöst werden. Durch dieses schichtweise Lösen der Silberatome und die Clusterbildung des Goldes entstehen Goldstege, die das dreidimensionale Netzwerk bilden. Ein passendes Modell zur Bildung der nanoporösen Struktur wurde von Erlenbach entwickelt [158]. Es beruht auf drei konkurrierenden Prozessen: der elektrochemischen Auflösung der unedlen Komponente (Silber), der Oberflächendiffusion der edleren Komponente (Gold) und der Kapillarwirkung [159]. Anhand des Modells konnte die nanoporöse Morphologie simuliert werden.

Die Morphologie des entstehenden nanoporösen Goldes kann durch Variation des Gold/Silber-Verhältnisses und durch die Bedingungen beim Entlegieren, wie die Konzentration der Säure, Temperatur und Zeit, verändert werden [160]. Durch den Silber-Anteil kann die Porosität angepasst werden. Je höher der Silber-Anteil, desto größer die Porosität. Der Silber-Anteil muss dabei mindestens 55 % betragen [155]. Ein niedrigerer Silber-Anteil, beispielsweise 30 %, führt zur einer Passivierung der Legierung. Durch einen zu hohen Silber-Anteil (90 %) bildet sich keine nanoporöse Struktur aus, beim Entlegieren nimmt nur die Dicke der Legierung ab. Idealerweise liegt der Silber-Anteil im Bereich von 65 bis 75 %. Das entstehende nanoporöse Gold hat üblicherweise eine Porengröße im Bereich von 20 bis 50 nm. Über Temperatur und Zeit beim Entlegieren kann die Porengröße variiert werden [161]. So lassen sich beispielsweise bei Temperaturen von 253 K kleine Poren bis zu einer Größe von 2 bis 3 nm bei einer Ätzzeit von 10 min bilden [162]. Die Temperatur beeinflusst die Beweglichkeit der Goldatome und damit die Diffusion über die Oberfläche. Eine niedrigere Temperatur führt zu einer geringeren Diffusion und somit zur Ausbildung kleinerer Stege. Durch die niedrige Temperatur und die kurze Zeit ist allerdings noch ein Silber-Anteil von 17 % vorhanden.

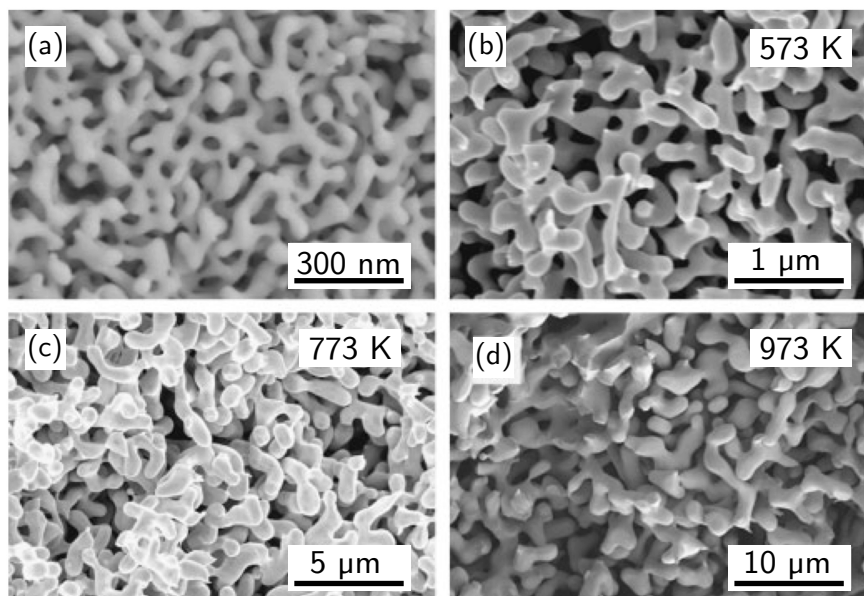


Abbildung 2.25: REM-Aufnahmen von nanoporösem Au, das bei verschiedenen Temperaturen getempert wurde. (a) ursprüngliche Struktur; Struktur nach Tempern bei (b) 573 K, (c) 773 K und (d) 973 K [54].

Die Porengröße kann nicht nur während des Entlegierens verändert werden, sondern auch anschließend durch eine thermische Behandlung. Wird das nanoporöse Gold bei ambienten Bedingungen auf Temperaturen von bis zu 1073 K erhitzt, vergrößern sich die Poren und Stege bis hin zu einigen Mikrometern [163]. Dabei besteht eine exponentielle Abhängigkeit der Porengröße von der Temperatur [164]. Das Erhitzen hat keinen Einfluss auf die relative Dichte oder die größenunabhängige Morphologie des Goldes [54]. Abbildung 2.25 zeigt nanoporöses Gold, das auf verschiedene Temperaturen erwärmt worden ist. Die Morphologie der Poren und Stege auf den Aufnahmen unterscheidet sich kaum. Allerdings ist eine Größenänderung um mehr als den Faktor 30 zu erkennen.

2.3.3 Anwendung und Strukturierung

Nanoskaliges Gold ist ein vielversprechendes Material für unterschiedliche Anwendungen, beispielsweise in der Katalyse [165], Sensorik [166, 167], DNA-Biochemie [168, 169], als Membran [170] oder SERS-Substrat [171-173]. Nanoskaliges Gold katalysiert im Gegensatz zu Bulk-Gold einige Reaktionen hochselektiv. Gold-Nanopartikel unter 4 nm können beispielsweise für die Kohlenstoffmonoxid-Oxidation eingesetzt werden [174]. Auch nanoporöses Gold zeigt eine hohe katalytische Aktivität für die Oxidation von Kohlenstoffmonoxid (CO) [175]. Der Mechanismus ist noch nicht vollständig geklärt, wahrscheinlich spielt hier jedoch der geringen Restsilber-Anteil, der aus der Gold/Silber-Legierung stammt, eine Rolle. Nanoporöses Gold hat gegenüber Gold-Nanopartikeln, die auf oxidische Träger aufgebracht worden sind, viele Vorteile. Es besitzt eine höhere thermische und mechanische Stabilität, sowie eine einfachere Formbarkeit. Im Gegensatz zu bekannten Katalysatormaterialien, wie Platin oder Palladium, die erst bei Temperaturen oberhalb von 373 K aktiv werden, setzt bei Gold die Oxidation schon bei tiefen Temperaturen von bis zu 253 K ein [176]. Somit könnten goldbasierte Katalysatoren beispielsweise als Abgaskatalysator in Autos eingesetzt werden. Auch die selektive, katalytische Oxidation von Methanol zu Methylformiat, einem Vorprodukt zur Ameisensäureproduktion, wurde eingehend untersucht [177, 178].

Sowohl Gold-Nanopartikel als auch nanoporöses Gold finden Anwendung als Substrat für die oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie (*Surface Enhanced Raman Spectroscopy*, SERS). Aufgrund der geringen Streuquerschnitte der Moleküle werden bei der Raman-Spektroskopie, mit der die Schwingungen eines Moleküls betrachtet werden, allgemein sehr schwache Signale erhalten. Allerdings lassen sich die Signale durch den Einsatz von kolloidalem Silber oder Gold verstärken, wenn Lösungen von Molekülen untersucht werden [179]. Die Verwendung von nanoporösem Gold als SERS-aktive Substanz bietet gegenüber dem Einsatz von Gold-Nanopartikeln einige Vorteile. Gold-Nanopartikel können als Substrate nicht wiederverwendet werden und besitzen nur eine begrenzte Stabilität. Der Einsatz ist daher nicht kosteneffektiv. Im Gegensatz dazu ist nanoporöses Gold stabil, wiederverwendbar, biokompatibel und kostengünstig. Außerdem kann durch Tempern bei verschiedenen Temperaturen die Porengröße genau auf den Anwendungsfall abgestimmt werden.

Kucheyev et al. konnten anhand von Raman-Messungen von Kristallviolett in Methanol auf nanoporösen Goldsubstraten mit unterschiedlicher Porengröße zeigen, dass das Signal von der Porengröße abhängt (vgl. Abbildung 2.26). Getemperte Proben mit einer mittleren Porengröße von 250 nm zeigen die höchsten SERS-Signale [172].

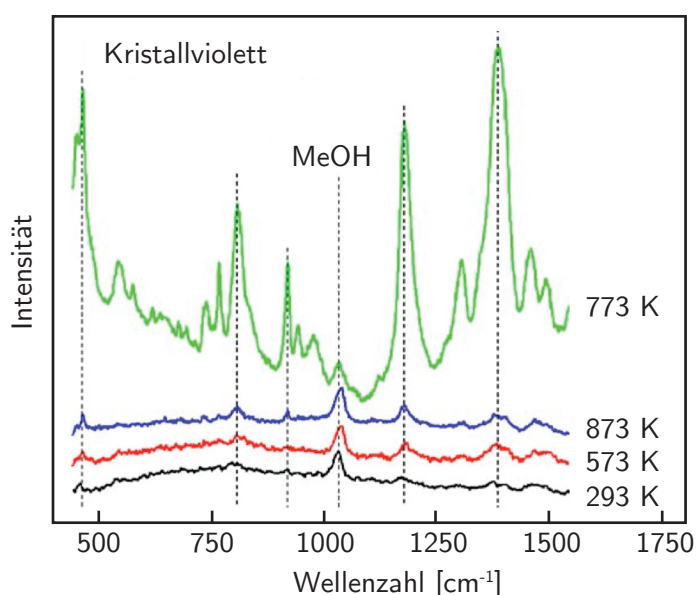


Abbildung 2.26: SERS-Spektren einer 10^{-6} M Kristallviolett-Lösung in Methanol mit nanoporösem Gold, das bei verschiedenen Temperaturen getempert worden ist [172].

Im Gegensatz dazu haben Qian et al. bei Substraten mit ultrafeiner Porenstruktur im Bereich von 5 bis 10 nm sehr starke SERS-Signale gemessen [180]. Diese starken Signale können allerdings auch auf den hohen Restsilber-Anteil, der durch das Entlegieren bei niedrigen Temperaturen bestehen bleibt, zurückgeführt werden. Silber verstärkt besser als Gold.

Für die verschiedenen Anwendungen von nanoporösem Gold sind Mikrostrukturierungsmöglichkeiten von großem Interesse. So haben beispielsweise Liu et al. Nanodrähte aus nanoporösem Gold in porösen Aluminiumtemplaten für den Einsatz als Durchflussmembran hergestellt. Durch das Gold können diese Membranen als Katalysatoren oder Molekularsiebe eingesetzt werden [181]. Einzelne Nanodrähte aus nanoporösem Gold, wie in Abbildung 2.27 gezeigt, können als Sensor für z. B. die Adsorption von Alkanthiolen verwendet werden [182]. Mithilfe von fokussierten Ionenstrahlen (*Focused Ion Beam*, FIB) konnten Nanosäulen mit einer Größe von 1 bis 8 μm hergestellt werden [183]. Diese Säulen werden für die Bestimmung mechanischer Eigenschaften verwendet. Für den Einsatz als Sensor ist die Integration von nanoporösem Gold in periphere Elektronik erforderlich. Dafür ist die Fähigkeit, nanoporöse Gold-Sensorkomponenten mit konventionellen Mikrofertigungstechniken, wie beispielsweise der Photolithografie, modifizieren zu können, notwendig. Seker et al. untersuchten Möglichkeiten zur Herstellung von freistehenden, nanoporösen Gold-Balken [184]. Diese Balken finden Einsatz in Multielektrodenarrays (MEA), die in neuronalen elektrophysiologischen Studien eingesetzt werden [185].

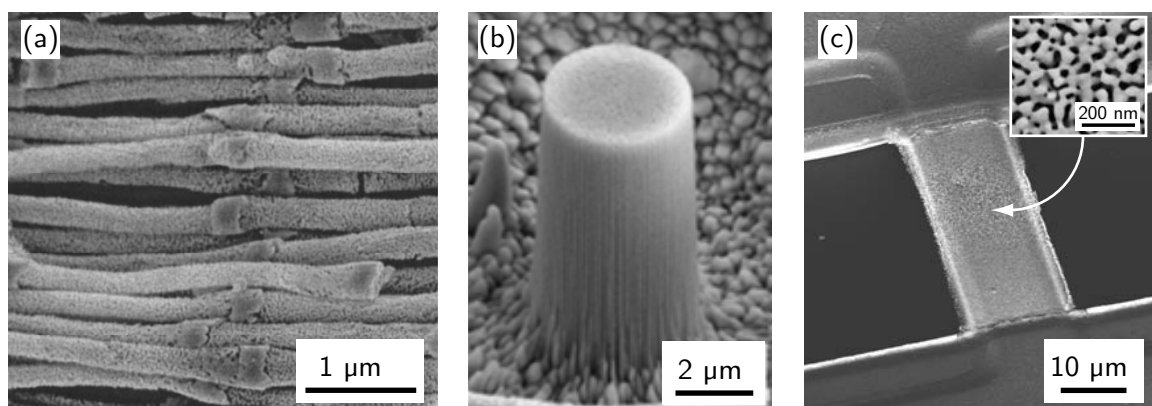


Abbildung 2.27: Beispiele für mikrostrukturiertes nanoporöses Gold:
(a) Nanodrähte [186], (b) Nanosäule [183], (c) freistehender Balken [184].

Anhand dieser Beispiele zeigt sich, dass nanoporösem Gold durch Mikrostrukturierung mit unterschiedlichen Techniken für viele verschiedene Anwendungen genutzt werden kann. Mit keiner der gezeigten Techniken ist jedoch eine lokale Veränderung der Porengröße möglich. Das Erhitzen bietet zwar die Möglichkeit einer einfachen Anpassung der Porengröße, allerdings kann nur die komplette Probe homogen modifiziert werden. Für viele Anwendungen, beispielsweise als SERS-Substrat, wäre allerdings eine lokale Porengrößenanpassung im Mikro- und Nanometermaßstab hilfreich. Da die Verwendung unterschiedlicher Goldsubstrate z. B. durch unterschiedliche Silberanteile das SERS-Signal verfälschen kann, wären durch eine lokale Porengrößen-Variation Messungen auf nur einem Substrat möglich. Auch lassen sich durch eine lokale Porengrößenanpassung die plasmonischen Eigenschaften und die Porosität lokal verändern, wodurch beispielsweise die Durchlässigkeit von Goldmembranen verbessert werden kann. Die Laserstrukturierung bietet die Möglichkeit das nanoporöse Gold lokal zu erhitzen und somit die Porengröße lokal anzupassen [187].

2.4 Hybride Titandioxid/Gold-Materialien

Neben reinen Titandioxid- und Gold-Nanomaterialien kommen häufig auch hybride TiO_2/Au -Materialien zum Einsatz. Durch die Kombination des Halbleiters Titandioxid und des Metalls Gold weisen die Hybridmaterialien andere, neue Eigenschaften auf.

2.4.1 Eigenschaften

Wie in Kapitel 2.2.2 bereits erwähnt wurde, besitzt Titandioxid photokatalytische Eigenschaften. Die photokatalytische Aktivität kann durch Gold erhöht werden. Chandrasekharan et al. fanden beispielsweise eine dreifach höhere Effizienz der Photostromgenerierung bei nanostrukturierten TiO_2 -Filmen, auf denen 50-70 nm große Gold-Nanopartikel adsorbiert waren [188]. Ein Grund kann die verbesserte Ladungstrennung sein. In Abbildung 2.28 ist der dynamische Prozess der Anregung durch UV-Licht in hybriden TiO_2/Au -Materialien dargestellt. Ein Teil der durch die Lichtabsorption freigesetzten Elektronen wird vom Titandioxid auf das Gold übertragen. Dadurch wird das Fermilevel des Hybridmaterials zu negativen Potentialen hin verschoben [189].

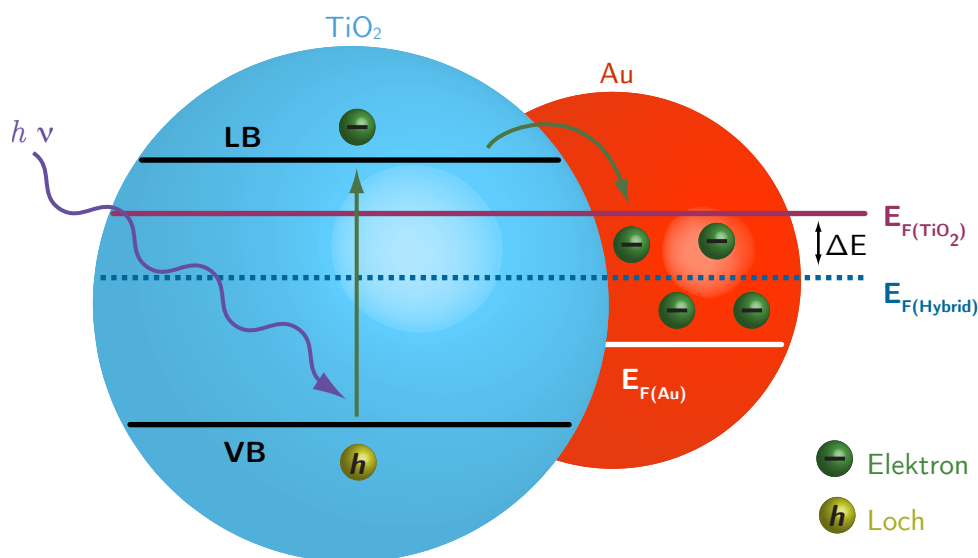


Abbildung 2.28: Möglicher Prozess bei der Anregung durch UV-Licht in TiO_2/Au nach [189]. Fermilevel von Titandioxid ($E_{F(\text{TiO}_2)}$), Gold ($E_{F(\text{Au})}$) und dem Hybridmaterial ($E_{F(\text{Hybrid})}$).

Grundlagen

Die Größe der Fermilevelverschiebung ist abhängig von der Partikelgröße der Gold-Nanopartikel. Im Vergleich zu Titandioxid ist das Fermilevel bei 8 nm großen Gold-Nanopartikeln um 20 mV niedriger, bei 5 nm großen Gold-Nanopartikeln um 40 mV und bei 3 nm großen Gold-Nanopartikeln um 60 mV [190]. Das Herabsetzen des Fermilevels bewirkt eine Zunahme der freien Elektronen im Hybridmaterial, wodurch die Ladungstrennung verbessert wird.

Ein weiterer Vorteil ist die verbesserte Photoleitfähigkeit durch das Gold [191]. Die hybriden TiO_2/Au -Materialien absorbieren nicht wie das reine Titandioxid nur UV-Licht, sondern auch im sichtbaren und NIR- (nahes Infrarot) Bereich [7]. An der Grenzfläche zwischen dem Halbleiter Titandioxid und dem Metall Gold bildet sich eine Schottky-Barriere Φ_B [192-194]. Die Schottky-Barriere kann nur von angeregten Elektronen passiert werden [195]. Diese Elektronen können durch die Absorption des Lichtes in den Gold-Nanopartikeln entstehen und im Gegensatz zu unangeregten Elektronen die Potential-Hürde der Schottky-Barriere passieren. Somit können sie in das Leitungsband des Titandioxids übertragen werden. Somit sind mehr Elektronen im Leitungsband des Titandioxids vorhanden, und die Elektronenausbeute wird dadurch erhöht.

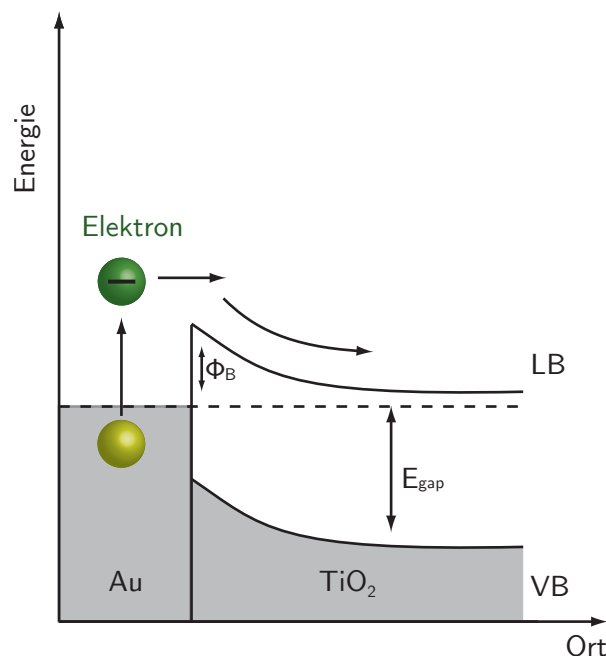


Abbildung 2.29: Energie-Ort-Diagramm eines Metall-Halbleiter-Kontakts (Schottky-Diode) nach [195]. Die mit Elektronen besetzten Zustände sind grau gefärbt.

2.4.2 Anwendungen

Aufgrund der erhöhten photokatalytischen Aktivität und der Absorption im sichtbaren Bereich werden hybride TiO_2/Au -Nanomaterialien als Katalysatoren für verschiedene Anwendungen eingesetzt. Li et al. untersuchten beispielsweise den Einsatz solcher Materialien für die Aufbereitung von Wasser und Schmutzwasser [196]. Auch die selektive, aerobe, photokatalytische Oxidation von Alkoholen bei Raumtemperatur mithilfe solcher Hybridmaterialien wird untersucht [197]. Des Weiteren werden TiO_2/Au -Hybridmaterialien für die photokatalytische Wasserstoffproduktion aus Ethanol verwendet [198]. Auch die Kombination von nanoporösem Gold mit TiO_2 -Nanopartikeln bewirkt eine Erhöhung der photokatalytischen Aktivität [9].

Neben photokatalytischen Reaktionen wird auch der Einsatz der Hybridmaterialien als CO - und H_2 -Sensor untersucht. Buso et al. konnten zeigen, dass sich die optische Absorption von TiO_2 -Sol-Gel-Filmen, die mit Gold-Nanopartikeln dotiert sind, reversibel durch CO - bzw. H_2 -Einwirkung ändert. Konduktometrische Messungen zeigten ebenfalls sehr gute, reversible und reproduzierbare Reaktionen auf H_2 [8].

Auch der Einsatz von Anoden auf TiO_2/Au -Basis für Farbstoffsolarzellen wird untersucht [199-202]. Solarzellen mit TiO_2 -Anoden, in die 2 nm große Gold-Nanopartikel eingebettet sind, erreichen beispielsweise Effizienzen von 10.1 % im Vergleich zu 5.5 % mit reinen TiO_2 -Anoden [203]. Durch den Zusatz von Gold-Nanopartikeln lassen sich auch die Effizienzen von wasserbasierten Farbstoffsolarzellen erhöhen [204, 205]. Die wasserbasierten Farbstoffsolarzellen sind im Gegensatz zu den üblichen Farbstoffsolarzellen, bei denen organische Farbstoffe/Elektrolyte verwendet werden, ungiftig und umweltfreundlich. Der Nachteil ist jedoch die geringe Effizienz von $< 1\%$.

2.5 Sintern

2.5.1 Sintermechanismus

Für viele Anwendungen von Nanopartikeln ist deren Bearbeitung notwendig. So wird beispielsweise bei der Herstellung der Anode von Farbstoffsolarzellen zunächst eine dünne Schicht aus TiO_2 -Nanopartikeln auf einem Trägermaterial aufgebracht, die anschließend zu einem nanoporösen Film versintert wird. Dadurch wird ein besserer Kontakt zwischen den einzelnen Partikeln und eine höhere elektrische Leitfähigkeit erreicht. Die Partikel werden dabei unterhalb ihres Schmelzpunktes erwärmt. Viele keramische Bauteile werden ebenfalls durch Sintern hergestellt. Dabei werden die Partikel unter Wärmeeinwirkung verpresst, so dass die Porosität entfernt und der Formkörper verdichtet wird [206].

Die Triebkraft des Sinterns ist die Minimierung der Oberflächenenergie durch eine Verringerung der Oberfläche [207]. Viele kleine Partikel versintern zu wenigen großen Partikeln. Dabei kommt es zu einem Materialtransport durch Diffusion, für den sechs verschiedene Mechanismen angenommen werden. Diese sind in Abbildung 2.30 schematisch dargestellt.

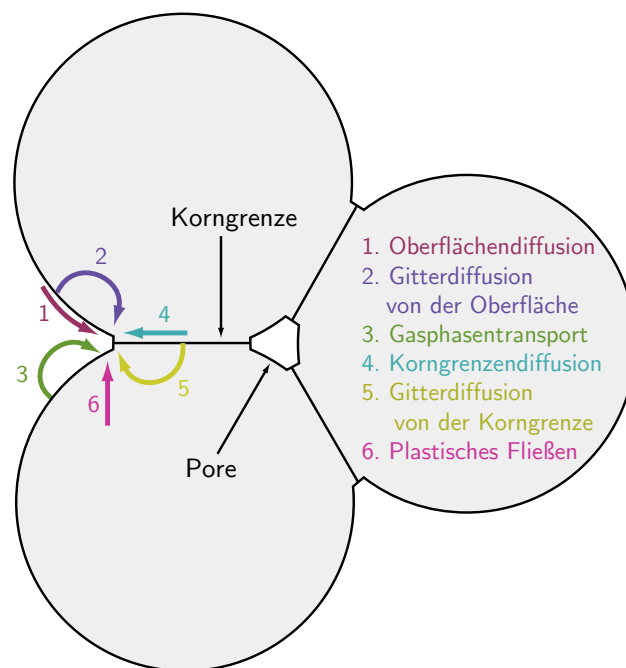


Abbildung 2.30: Sintermechanismen nach [206].

Beim Versintern von Nanopartikeln treten aufgrund der starken Oberflächenkrümmung und der atomaren Kräfte andere Mechanismen als bei Bulk-Materialien auf. Beim Sintern von Gold- und Kupfer-Nanopartikeln wurden nur zwei der sechs Mechanismen beobachtet: Oberflächendiffusion und Gitterdiffusion von der Korngrenze. Dafür treten zusätzliche Mechanismen auf: mechanische Drehung, plastische Verformung und der Übergang von kristalliner zu amorpher Struktur bei Körnern mit unterkritischer Größe [208]. Der Anteil der Oberflächendiffusion nimmt für kleine Partikel zu, da der Anteil von Oberflächenatomen bzw. -ionen mit abnehmen der Partikelgröße relativ zunimmt. So haben beispielsweise TiO_2 -Nanopartikel mit einer Größe von 2.5-5 nm eine 0.4-0.5 nm dicke, amorphe Oberflächenschicht, in der sich 35-45% aller Ionen des Nanopartikels befinden. Der Diffusionskoeffizient D kann nach der Einstein-Gleichung aus der Anzahl der Dimensionen $n=3$ und der mittleren quadratischen Verschiebung r^2 der Atome in der Zeit t berechnet werden [208]:

$$D = \frac{r^2}{2 n t} \quad (2.2)$$

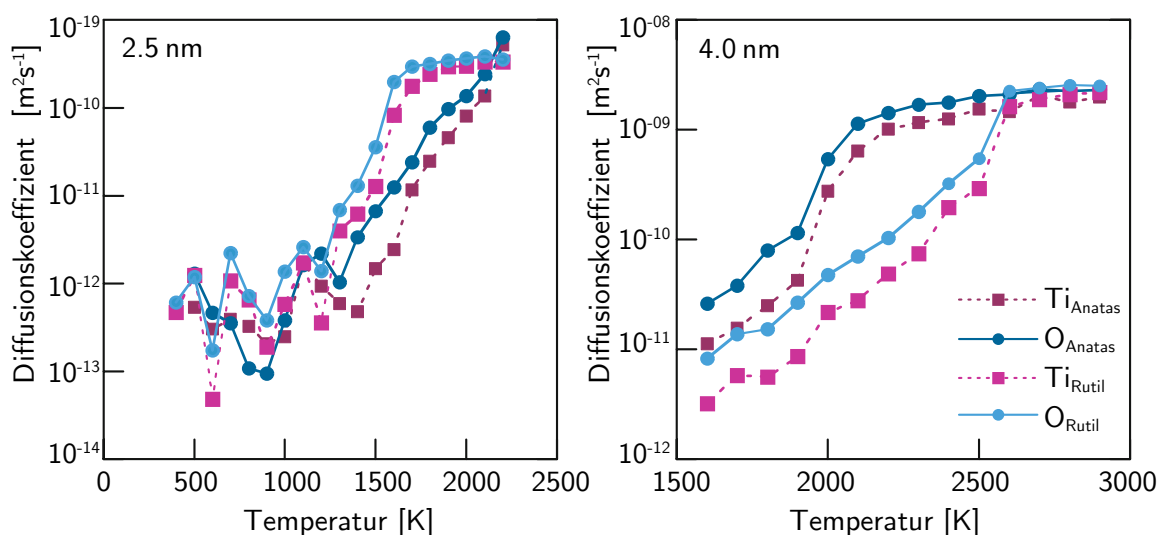


Abbildung 2.31: Diffusionskoeffizienten für O^{2-} - und Ti^{4+} -Ionen in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Partikelgrößen nach [209].

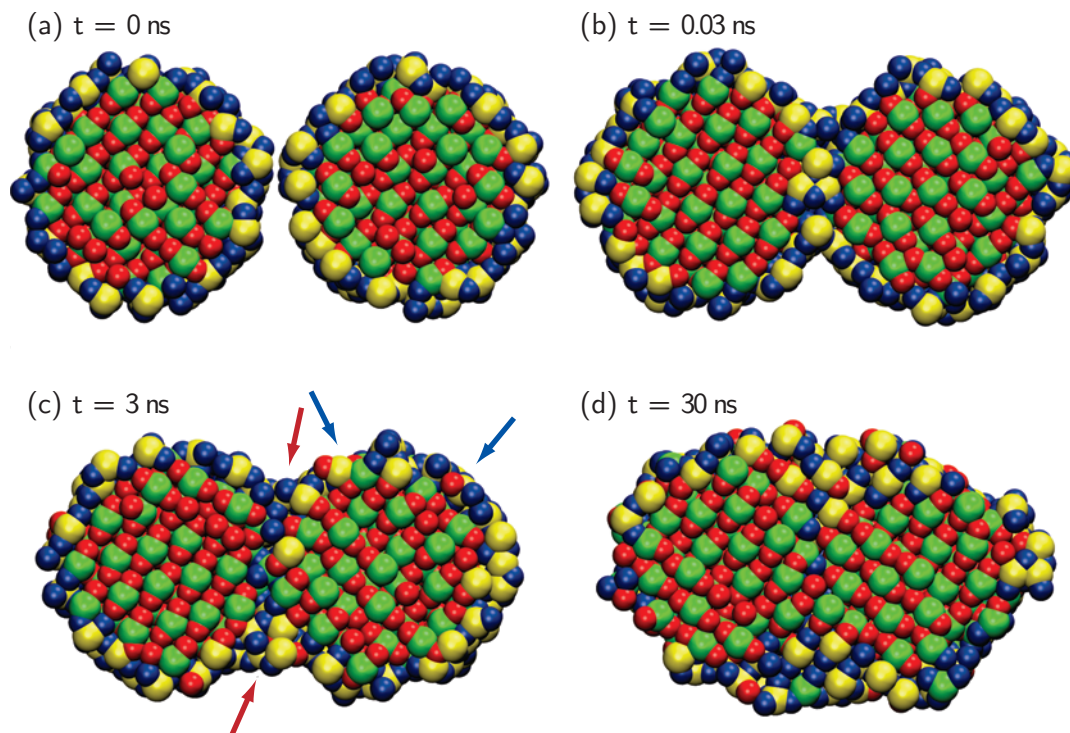


Abbildung 2.32: Simulation des Sintermechanismus von zwei TiO_2 -Nanopartikeln mit einer Größe von 3 nm. Es sind die Querschnitte der Nanopartikel dargestellt [210]. Die O^{2-} -Ionen sind rot (Volumen) bzw. blau (Oberfläche) und die Ti^{4+} -Ionen sind grün (Volumen) bzw. gelb (Oberfläche) dargestellt.

Der Diffusionskoeffizient lässt sich so mithilfe von Moleküldynamiksimulationen in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Partikelgrößen bestimmen [209]. Für niedrige Temperaturen liegt er bei $10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ und steigt auf $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ für höhere Temperaturen (vgl. Abbildung 2.31).

Mithilfe der Moleküldynamiksimulationen kann auch der Sintermechanismus von TiO_2 -Nanopartikeln simuliert werden. Als Beispiel sind in Abbildung 2.32 die simulierten Querschnitte zweier TiO_2 -Nanopartikel mit einer Größe von je 3 nm dargestellt, die bei einer Temperatur von 1800 K versintert werden [210]. Die O^{2-} -Ionen sind rot (Volumen) bzw. blau (Oberfläche) und die Ti^{4+} -Ionen grün (Volumen) bzw. gelb (Oberfläche) dargestellt. Zu Beginn ($t=0$) liegen die Partikel einzeln vor. Nach 0.03 ns hat sich durch Adhäsion ein Sinterhals gebildet. Dabei hat noch keine Ionendiffusion stattgefunden. Im nächsten Schritt verbreitert sich der

Sinterhals durch die Diffusion von Oberflächenionen ($t=3\text{ ns}$), da die Positionen zwischen den Partikeln (rote Pfeile) energetisch günstiger sind als die Oberflächenpositionen. Durch die Diffusion der Oberflächenionen gelangen Volumenionen an die Oberfläche (blaue Pfeile), wodurch sich ihre Beweglichkeit erhöht. Nach 30 ns hat sich aus den beiden Nanopartikeln ein ovaler Partikel gebildet. Die konkave Grenzregion ist komplett durch Oberflächenionen gefüllt worden. Neben der Oberflächendiffusion hat auch eine Gitterdiffusion von der Korngrenze stattgefunden. Die blau/gelb-markierten Ionen, die in Abbildung 2.32 (c) die Korngrenze bilden, diffundieren an die Oberfläche (konkave Grenzregion) des neu entstehenden Partikels. Dadurch sind in der Korngrenze nur noch sehr wenige ehemalige Oberflächenionen vorhanden. Die Volumenionen bewegen sich während des Sinterprozesses praktisch nicht. Die Moleküldynamiksimulation zeigt somit, dass die Oberflächendiffusion der dominierende Sintermechanismus von TiO_2 -Nanopartikeln ist. Neben der Oberflächendiffusion ist die Gitterdiffusion von der Korngrenze zu beobachten. Der Sinterprozess ist dabei von der Temperatur und der anfänglichen Kristallorientierung abhängig [211]. Auch die Kristallphase hat einen Einfluss auf die Sinterrate. Niedrigere Temperaturen oder größere anfängliche Partikeldurchmesser führen zu niedrigeren Sinterraten [210].

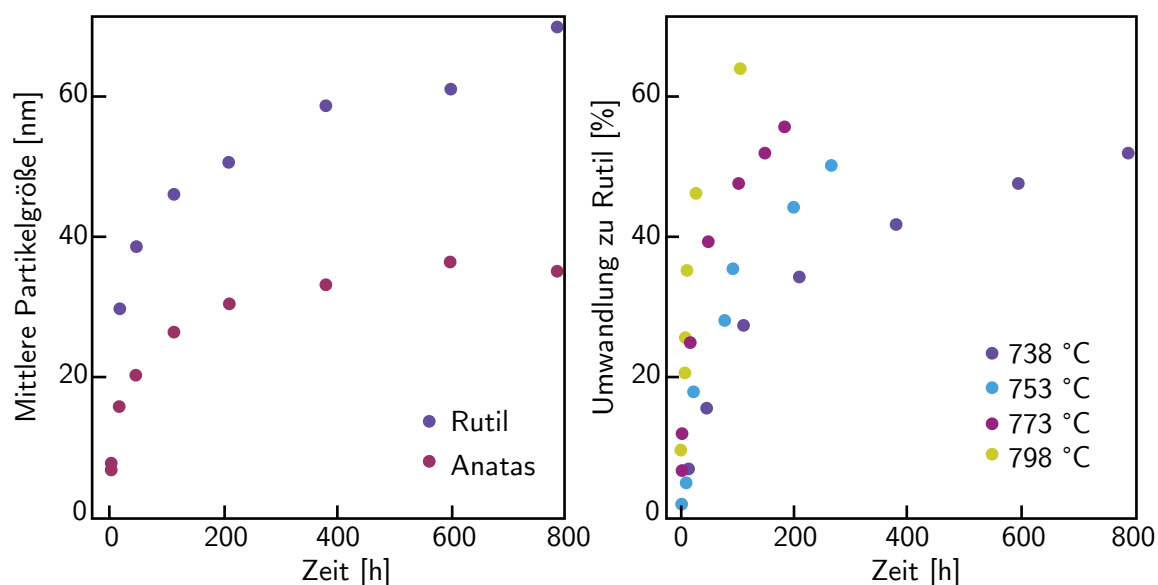


Abbildung 2.33: a) Mittlere Partikelgröße von Anatas- und Rutil-Nanopartikeln in Abhängigkeit von der Zeit bei einer Temperatur von 738 K. b) Rutil-Anteil bei der Versinterung von Anatas-NP in Abhängigkeit von der Zeit für verschiedene Temperaturen nach [76].

So konnte bei Heizexperimenten von Anatas- und Rutil-Nanopartikeln gezeigt werden, dass die mittlere Partikelgröße von Rutil bei einer Temperatur von 738 K schneller zunimmt als die von Anatas [76]. Neben der Zunahme der Partikelgröße kann es beim Sintern auch zu einer Umkristallisation von Anatas zu Rutil kommen. Der Rutil-Anteil nimmt mit steigender Temperatur und Zeit zu (vgl. Abbildung 2.33).

Eine Möglichkeit Nanopartikel zu sintern, ist das Erhitzen im Temperofen. Für die Herstellung der Anode in Farbstoffsolarzellen werden die mit Nanopartikeln beschichteten Substrate dabei für mindestens 30 Minuten auf Temperaturen um 773 K erhitzt [212]. Nachteile des Ofensinterns sind zum einen die lange Sinterzeit und zum anderen die hohe thermische Belastung, die eine Verwendung von temperaturempfindlichen Substraten, wie beispielsweise Polymeren, ausschließt. Außerdem kann nur das komplette Werkstück im Ofen behandelt werden, eine lokale Bearbeitung ist nicht möglich. Alternativ werden häufig Sinterverfahren, wie chemische Verdichtung [213], elektrisches [214], Mikrowellen- [215, 216] oder Lasersintern [217] verwendet.

2.5.2 Lasersintern

Beim Lasersintern wird der Strahl eines Lasers auf die zu bearbeitenden Nanopartikel fokussiert. Innerhalb des Laserspots absorbieren die Nanopartikel das Laserlicht. Mithilfe des Absorptionskoeffizienten α lässt sich die Eindringtiefe l_α des Laserlichtes bestimmen:

$$l_\alpha = \alpha^{-1} \quad (2.3)$$

Für Rutil beträgt der Absorptionskoeffizient für eine Wellenlänge von 355 nm ca. $0.5 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$, somit ergibt sich eine Eindringtiefe von ca. $0.2 \mu\text{m}$ [218]. Daher kann annähernd von einer Absorption des Laserlichts im oberflächennahen Bereich ausgegangen werden. Durch die Absorption werden Elektronen angeregt, die innerhalb kurzer Zeit (Pikosekunden bei Metallen bis Nanosekunden bei Halbleitern) relaxieren [219].

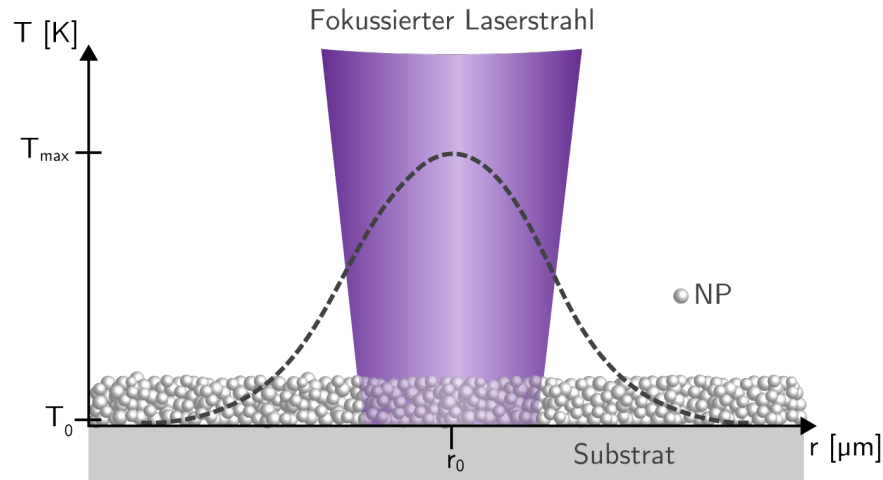


Abbildung 2.34: Schematische Darstellung des Ansatzes des laserinduzierten Sinterns von TiO_2 -Nanopartikelschichten.

Dabei wird die Energie letztendlich in Wärme umgewandelt. Bei Halbleitern ist die Anregung von Elektronen über die Bandlücke möglich, so dass sich Elektronen-Loch-Paare bilden. Die Rekombination dieser Elektronen-Loch-Paare setzt Wärme frei, die dann abgeleitet wird. Es stellt sich innerhalb kurzer Zeit ein stationäres Temperaturprofil ein, was schematisch in Abbildung 2.34 dargestellt ist. Die Zeit τ_D bis zum Erreichen des stationären Temperaturprofils auf dem Substrat lässt sich für die beleuchtete Fläche mithilfe der Dichte ρ und der spezifischen Wärmekapazität bei konstantem Druck c_p sowie der thermischen Leitfähigkeit κ des verwendeten Materials nach Gleichung 2.4 abschätzen [220]. Bei Bulk-Rutil stellt sich bei einem Laserspot von $d_{1/e} = 0.6 \mu\text{m}$ innerhalb von $0.04 \mu\text{s}$ und für Anatas/Rutil-Nanopartikel innerhalb von $0.6 \mu\text{s}$ ein stationäres Temperaturprofil ein*. Diese Zeit ist kurz im Vergleich zu den in dieser Arbeit zur Strukturierung verwendeten Pulslängen von $5 \mu\text{s}$ bis 5ms .

$$\tau_D = \frac{\left(\frac{1}{\sqrt{2}} d_{1/e} \right)^2 \rho c_p}{2 \kappa} \quad (2.4)$$

(*) Für die Berechnung wurden folgende Werte für verwendet: $\kappa_{\text{Bulk}} = 0.065 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [221], $\rho_{\text{Bulk}} = 4.13 \text{ g cm}^{-3}$ [221], $c_{p,\text{Bulk}} = 0.68 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [222], $\kappa_{42 \text{ nm}} = 0.0061 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [223], $\rho_{42 \text{ nm}} = 4.03 \text{ g cm}^{-3}$ [223], $c_{p,14 \text{ nm}} = 0.93 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [224]
(Alle Werte bei Raumtemperatur)

Vielversprechende Anwendung findet das Lasersintern beispielsweise im Bereich der gedruckten Elektronik [225]. Bei diesem Verfahren lassen sich Bauteile, wie Displays, Solarzellen oder Sensoren einfach und kostengünstig herstellen. Dabei ist im Gegensatz zu konventionellen Techniken der Einsatz von dünnen, flexiblen und dehnbaren Substraten, wie Papier, Textilien und Polymerfolien möglich [226]. In der druckbaren Elektronik wird eine Tinte, die Nanopartikel und Zusätze, wie Dispersionsmittel und Trägerflüssigkeiten, enthält, durch verschiedene Druckverfahren auf das Substrat gedruckt. Die Dispersionsmittel sorgen für gute Druckeigenschaften durch eine Anpassung der Viskosität und verhindern die Agglomeration der Nanopartikel [227]. Nach dem Drucken wird die Tinte mit dem Laser gesintert [228]. Dabei verdampfen zunächst die Trägerflüssigkeit und die Dispersionsmittel, anschließend werden die Nanopartikel versintert, um eine gute Leitfähigkeit zu gewährleisten.

Lasersintern wird auch industriell für die Herstellung von Modellen und Prototypen (*Rapid Prototyping*), von Werkzeugen (*Rapid Tooling*) oder zur Kleinserienproduktion (*Rapid Manufacturing*) angewendet [229]. Im Gegensatz zu konventionellen Sinterverfahren lassen sich die Bauteile schneller herstellen. Außerdem können die Bauteile durch die lokale Bearbeitung aufgrund des fokussierten Laserstrahls präziser gefertigt werden. Dreidimensionale Werkstücke können mit selektivem Lasersintern (SLS) hergestellt werden. Dabei werden Polymer- oder Metallpulver schichtweise versintert [230]. Mithilfe eines Pulverdepositionssystems werden dabei dünne, übereinanderliegende Schichten erzeugt. Dieses Verfahren ist schematisch in Abbildung 2.35 dargestellt und findet unter anderem in 3D-Druckern Anwendung.

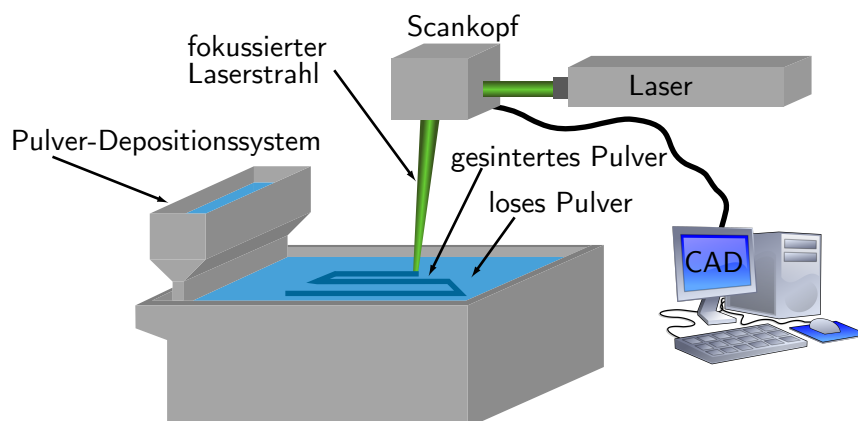


Abbildung 2.35: Schematische Darstellung des SLS-Prozesses nach [231].

2.5.3 Lasersintern von Titandioxid/Edelmetall-Materialien

Neben den vielfältigen technischen Einsatzmöglichkeiten kann Lasersintern auch für die Bearbeitung von Titandioxid-Materialien verwendet werden [232]. So lassen sich mithilfe des Lasersinterns beispielsweise nanoporöse TiO_2 -Strukturen für Farbstoffsolarzellen aus TiO_2 -Nanopartikeln herstellen [233-237]. Mincuzzi et al. verwendeten beispielsweise einen gepulsten Nd-YVO₄-Laser ($\lambda = 355 \text{ nm}$) zum Sintern von TiO_2 -Nanopartikeln. Sie konnten so Solarzellen mit einem Wirkungsgrad von 5.2% herstellen, während vergleichbar hergestellte, ofengesinterte Zellen nur einen Wirkungsgrad von 4.8% aufwiesen [238].

Besonders interessant sind neben reinen TiO_2 -Materialien auch hybride TiO_2 /Edelmetall-Materialien. Diese haben aufgrund der Schottky-Barriere (vgl. Kapitel 2.4) andere elektronische Eigenschaften als der reine TiO_2 -Halbleiter. So untersuchten Destouches et al. beispielsweise die Laserbearbeitung von TiO_2 /Ag-Materialien [239-242]. Dazu haben sie nanoporöse TiO_2 -Filme, die auf einem Glassubstrat aufgebracht waren, mit Silbersalzen versetzt. Anschließend wurden diese Filme mit cw-Lasern verschiedener Wellenlängen im sichtbaren Bereich (457-647 nm) und verschiedenen Laserleistungen (62-330 mW) bearbeitet.

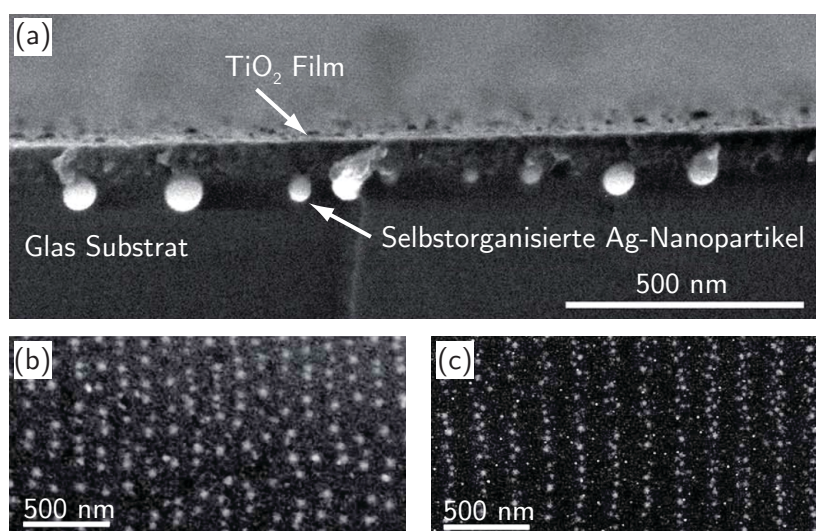


Abbildung 2.36: REM-Querschnitt (a) bzw. REM- (b, c) Aufnahmen einer TiO_2 /Ag-Schicht nach der Laserbearbeitung. Die verwendeten Laserparameter waren: a) $\lambda = 488 \text{ nm}$, $P = 250 \text{ mW}$ und $v = 3 \text{ mm s}^{-1}$; b) $\lambda = 488 \text{ nm}$, $P = 250 \text{ mW}$ und $v = 0.3 \text{ mm s}^{-1}$ und c) $\lambda = 647 \text{ nm}$, $P = 330 \text{ mW}$ und $v = 0.3 \text{ mm s}^{-1}$, nach [243].

Durch die Laserbearbeitung bildeten sich selbstorganisierte Gitterlinien aus Silber-Nanopartikeln [244]. Der Abstand dieser Nanopartikel innerhalb der Linien ist abhängig von der verwendeten Laserwellenlänge und der Schreibgeschwindigkeit (vgl. Abbildung 2.36) [243].

Für die Bildung und Größenänderung der Ag-Nanopartikel nehmen Destouches et al. einen Mechanismus an, der aus drei Reaktionen besteht, die alle durch den Laser induziert werden [245]. Diese sind in Abbildung 2.37 schematisch dargestellt. Die Silber-Ionen (Ag^+) aus dem Silbersalz können zu Silber (Ag^0) reduziert werden. Die Reduktion ist abhängig von der Temperatur, die durch Absorption des Laserlichts in den Ag-Nanopartikeln erhöht werden kann. Außerdem kann der Temperaturanstieg auch ein Wachstum (Sintern) der Nanopartikel bewirken. Neben der Temperaturerhöhung findet auch eine Photooxidation der Nanopartikel statt. Die Photooxidation bewirkt eine Abnahme der Partikelgröße und eine Zunahme der Ag^+ -Ionenkonzentration. Durch die Reduktion werden aus den Ag^+ -Ionen wieder Ag-Nanopartikel gebildet, deren Größe durch das Sintern zunimmt. Es handelt sich somit um einen Kreislauf.

Die so durch die Laserbearbeitung erzeugten TiO_2/Ag -Hybridmaterialien können beispielsweise für photovoltaische und photokatalytische Anwendungen von Interesse sein [246-248].

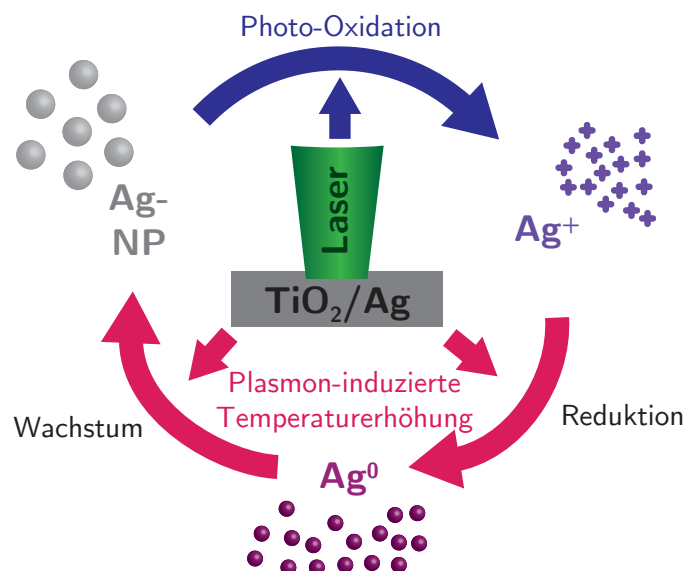


Abbildung 2.37: Schematische Darstellung der drei Reaktionen, die an der Bildung von Silber-Nanopartikeln bei der Laserbearbeitung hybrider TiO_2/Ag -Materialien beteiligt sein können nach [245].

3 Experimentelles

3.1 Verwendete Materialien

3.1.1 Nanopartikel

Die Titandioxid-Nanopartikel wurden im Arbeitskreis Wiggers* im Flammenreaktor synthetisiert [249]. Als Precursor wurde Tetraisopropyltitanat (*zur Synthese, Merck*) in Isopropanol (*p.a., Merck*) mit einer Konzentration von 0.5 M verwendet. Der Volumenstrom wurde auf 2 mL min^{-1} eingestellt. In dieser Arbeit wurden zwei Chargen von TiO_2 -Nanopartikeln verwendet. Sie unterscheiden sich in dem Druck, bei dem die Synthese durchgeführt wurde (Charge 1: 500 mbar, Charge 2: 180-190 mbar). Charge 1 wurde für die Experimente mit Titandioxid und Charge 2 für die Herstellung der hybriden TiO_2/Au -Nanopartikel verwendet.



Abbildung 3.1: Jeweils 100 mg Titandioxid- (rechts) und hybride Titandioxid/Gold-Nanopartikel (links).

(*) Institut für Gasverbrennung, IGV, Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Universität Duisburg-Essen.

Experimentelles

Die Gold-Nanopartikel wurden im Arbeitskreis Wagener* mittels Laserablation [149] in Wasser in einer Durchflussskammer bei einem Volumenstrom von 45 mL min^{-1} und einer Kolloidproduktion von ca. 9 mg min^{-1} hergestellt. Der Laserstrahl eines Nd:YAG-Lasers (*Powerline D100, Rolfin*) mit einer Wellenlänge von 1064 nm wurde dabei auf ein Goldplättchen fokussiert. Die Pulsenergie betrug 8 mJ mit einer Repetitionsrate von 5 MHz und einer Pulsdauer von 40 ns . Nach 18 Stunden zentrifugieren bei 5000 rpm wurden Nanopartikel mit einer Größe von $6\text{-}12 \text{ nm}$ erhalten. Um Agglomerationen auszuschließen, wurde der pH-Wert der Nanopartikel-Dispersion mit 0.01 M Natronlauge auf 7 eingestellt. Für die Beladung wurden die TiO_2 -Nanopartikel in Wasser aufgeschlämmt und 4 min bei 21 W mit einer Sonotrode (*Sonoplus, Bandelin*) dispergiert. Die Gold-Nanopartikel wurden langsam hinzugegeben und der pH-Wert wurde mit 0.01 M Salzsäure auf 3 abgesenkt, was zu einer positiven Ladung der TiO_2 -Nanopartikel führte. Da die Gold-Nanopartikel negativ geladen waren, wurde so eine vollständige Beladung erreicht. Abschließend wurden die goldbeladenen TiO_2 -Nanopartikel abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

3.1.2 Nanoporöses Gold

Die Herstellung des nanoporösen Goldes erfolgte durch J. Biener und Mitarbeiter†. Eine Legierung aus 30 % Gold und 70 % Silber wurde dazu auf eine Dicke von ca. $250 \mu\text{m}$ ausgewalzt. Es wurden Plättchen mit einem Durchmesser von 4 mm herausgestanzt und mit Wasser gereinigt. Um mechanische Spannungen, die sich durch die Bearbeitung bilden können, zu lösen, wurden die Plättchen für 4 h auf 1073 K erhitzt. Anschließend folgte das Ätzen des Silbers für 48 h in konzentrierter Salpetersäure. Nach dem Ätzen blieb das nanoporöse Gold zurück. Es wurde mit entionisiertem Wasser gewaschen, zum Spülen einen Tag in Wasser gelagert und an Luft getrocknet.

(*) Fakultät für technische Chemie, Universität Duisburg-Essen.

(†) Nanoscale Synthesis and Characterization Laboratory, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, USA.

3.1.3 Substrate und Chemikalien

Als Substrate für die Laserstrukturierung wurden Objektträger (*Kalknatronglas, Marienfeld*) mit einer Dicke von 1 mm verwendet.

Zum Reinigen der Substrate wurden Ethanol (*p.a., VWR*), Carosche Säure, die frisch aus konzentrierter Schwefelsäure (H_2SO_4 , $> 95\%$, *Fischer Scientific*) und Wasserstoffperoxidlösung (H_2O_2 , 30% , *AppliChem*) hergestellt wurde, verwendet. Zum Spülen der Substrate wurde entionisiertes Wasser, welches durch ein Reinstwassersystem (*Millipore*) aufbereitet wurde und einen spezifischen Widerstand von $18\text{ M}\Omega\text{cm}$ hatte, verwendet.

Argon (*N50, Air Liquide*) kam zum Trocknen der Substrate und für Strukturierungsexperimente zum Einsatz. Für die Strukturierungsexperimente wurde auch eine Mischung aus Argon und 5% Wasserstoff (*Arcal, Air Liquide*) eingesetzt.

Für das Dispergieren der Nanopartikel wurden Ethanol (*p.a., VWR*), Isopropanol (*p.a., J.T. Baker*), *tert*-Butanol (*zur Synthese, Merck*), entionisiertes Wasser, Gelatine (*gepulvert, Merck*), Essigsäure (*p.a., Fisher Scientific*) und Polyethylenglycol (*PEG, BioUltra, 20000 g mol^{-1} , Sigma*) verwendet.

Die Solarzellen wurden mit einem Test-Cell-Kit von Solaronix (<http://www.solaronix.com>) gebaut. Darin waren FTO-beschichtete Glassubstrate (*Flur-Zinn-Oxid, TCO22-7*), FTO-beschichtete Glassubstrate mit einer zusätzlichen Platinschicht (*Precursor: Platisol T/SP*), Surlyn-Folien (*Meltonix 1170-60*) und Masken (*Test Cell Mask*) enthalten. Des Weiteren wurden von Solaronix der Elektrolyt (*Iodolyte AN-50*), der Farbstoff (*Ruthenizer 535-bisTBA, N719*) und ein Additiv (*Chenodeoxycholic Acid*) verwendet. Außerdem kamen Deckgläser (*Menzel-Gläser*) mit einer Dicke von 0.17 mm und Klebeband (*filmolux 609, Neschen*) zum Einsatz. Der Farbstoff wurde in Methanol (*p.a., Merck*) gelöst.

3.2 Präparation dünner Nanopartikelschichten

3.2.1 Reinigen der Glassubstrate

Die Objektträger wurden in $(10 \times 10) \text{ mm}^2$ große Stücke geschnitten und mithilfe eines Diamantstiftes mit einem Buchstaben markiert. Mit fusselfreien Papiertüchern (*Precision Wipes*, *KimTech*), die mit Ethanol angefeuchtet waren, wurden die Substrate abgewischt. Anschließend wurden sie 5 min in Ethanol im Ultraschallbad (*Sonorex*, *RK31*, *Bandelin*) gereinigt. Nachdem die Substrate im Argon-Strom getrocknet worden waren, folgte eine Reinigung mit heißer Caroscher Säure, um organische Verunreinigungen zu entfernen und die Hydroxyl-Gruppendichte zu erhöhen, damit die Oberfläche hydrophiler wurde. Die Caroscher Säure wurde jedes Mal frisch angesetzt und bestand aus 30%iger Wasserstoffperoxidlösung und konzentrierter Schwefelsäure, die im Massenverhältnis von 3:1 gemischt wurden. Nachdem die Substrate 30 min in der Lösung auf ca. 373 K erhitzt worden waren, wurde die Lösung abdekantiert. Die Substrate wurden fünfmal mit entionisiertem Wasser gespült und anschließend im Argon-Strom getrocknet. Danach folgte eine zweite Reinigung in Caroscher Säure in gleicher Abfolge.

3.2.2 Dispergieren der Nanopartikel

Von den Nanopartikeln wurde eine 10 gew%ige Suspension hergestellt. Neben verschiedenen Dispersionsmitteln (Ethanol, Isopropanol, *tert*-Butanol, Wasser, Wasser/Gelatine, Wasser/40% PEG, 10%ige Essigsäure) wurden auch unterschiedliche Dispergiermethoden (Ultraschallbad, Rühren) getestet. Am Besten eigneten sich Ethanol und *tert*-Butanol als Dispersionsmittel. Auch die Dispergierzeit wurde von 30 min bis zu 20 h variiert. Bei kurzen Zeiten waren noch viele große Agglomerate vorhanden; lange Zeiten führten zum Aufheizen und Verdampfen des Dispersionsmittels. Als bester Kompromiss wurde ein zyklisches Verfahren mit einem halbstündigen Dispergieren im Ultraschallbad mit 15 Minuten Pause gefunden. Die reine Dispergierzeit betrug mindestens 2 h. Es ließen sich allerdings nicht alle Agglomerate damit auflösen. Das Filtrieren der Suspension über einen Spritzenvorsatzfilter, Rühren der Suspension,

3.2 Präparation dünner Nanopartikelschichten

bzw. Absetzen lassen der Agglomerate brachte keine Verbesserung, daher wurden die Substrate direkt nach dem Dispergieren im Ultraschallbad mit der Suspension beschichtet.

Die Suspension konnte nach 2-3 Wochen noch verwendet werden, indem sie nochmals im Ultraschallbad für mindestens 1 Stunde (Intervall: 30 min Ultraschall und 15 min Pause) behandelt wurde.

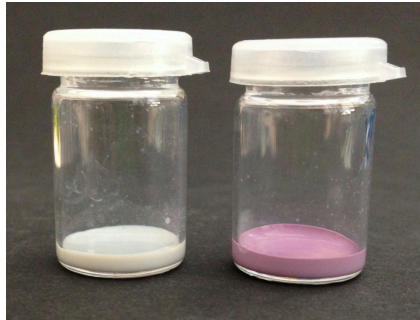


Abbildung 3.2: TiO_2 -(links) und hybride TiO_2/Au -Nanopartikel (rechts) dispergiert in Ethanol.

3.2.3 Beschichten der Glassubstrate

Die gereinigten Glassubstrate wurden direkt mit der Nanopartikel-Suspension beschichtet. Als Beschichtungsmethoden wurden *Spin Coating*, Aufstreichen, Eintrocknen und Eintauchen getestet. Am gleichmäßigsten waren die Schichten beim *Spin Coating*. Aufstreichen führte zu dickeren Schichten als beim *Spin Coating*, allerdings wiesen diese Schichten häufig Trocknungsrisse auf. Die Schichten, die durch Eintauchen bzw. Eintrocknen hergestellt wurden, platzten vom Substrat ab.

Für die Laserbearbeitung wurden daher nur Schichten verwendet, die durch *Spin Coating* hergestellt wurden. Dazu wurden fünf Tropfen der Suspension zügig auf das Glassubstrat aufgetropft, während dieses mit 3000 U min^{-1} gedreht wurde. Ein Andrehen des Substrates, nachdem die Suspension aufgetropft wurde, führte zu ungleichmäßigen Schichten. Nach dem Auf-tropfen wurde das Substrat für eine Minute weiter gedreht. Um das Dispersionsmittel zu verdampfen wurden die beschichteten Substrate anschließend für fünf Minuten auf der Heizplatte (*RTC Basic, IKA*) bei 333 K erhitzt. Die Laserexperimente erfolgten zeitnah nach dem Beschichten.

3.3 Reinigen und Beschichten von nanoporösem Gold

Die nanoporösen Goldsubstrate wurden ebenfalls mit Caroscher Säure behandelt. Dazu wurden sie für fünf Minuten in die Lösung getaucht. Anschließend wurde die Carosche Säure abdekantiert und das Substrat wurde achtmal mit entionisiertem Wasser gespült. Danach wurde das Goldsubstrat eine Stunde im Vakuum (ca. 1 mbar) getrocknet.

Für die Raman-Untersuchungen wurde das nanoporöse Gold mit einem Farbstoff beschichtet. Dazu wurden die Proben nach der Laserbearbeitung erneut mit Caroscher Säure behandelt und getrocknet. Anschließend wurden die Proben in eine 0.3 mM Lösung aus Ruthenizer 535-bisTBA (N719) in Methanol getaucht. Nach 20 Stunden wurde das nanoporöse Gold so lange mit Ethanol gewaschen, bis sich das Ethanol nicht mehr rot verfärbte. Anschließend wurde das nanoporöse Gold im Vakuum (ca. 1 mbar) getrocknet. Direkt im Anschluss erfolgte die Raman-Messung.

3.4 Laserstrukturierung

3.4.1 Lasersystem

Zum Sintern der Nanopartikel wurde ein spezieller optischer Aufbau (siehe Abbildung 3.3) verwendet, durch den es möglich war, eine Probe nacheinander mit zwei verschiedenen Lasern zu bearbeiten. Dazu standen ein optisch gepumpter Halbleiterlaser (*OPSL, Genesis CX 355-250 STM, Coherent*) mit einer Wellenlänge von 355 nm und einer maximalen Austrittsleistung von 250 mW zur Verfügung (im Folgenden UV-Laser genannt). Der Strahl hatte einen 1/e-Durchmesser von 0.85 mm, war linear polarisiert und vertikal (s) zur Tischebene orientiert. Bei dem zweiten Laser handelte es sich um einen diodengepumpten Festkörperlaser (*DPSS, Ventus HP, Laser Quantum*) mit einer Wellenlänge von 532 nm (im Folgenden Vis-Laser genannt). Die Leistung war auf einen Maximalwert von 750 mW begrenzt. Der Laserstrahl hatte einen 1/e-Durchmesser von 1.3 mm. Bei beiden Lasern handelte es sich um Dauerstrichlaser (*continuous wave, cw*). Die Laserbearbeitung konnte sowohl an Luft, als auch in einer Reaktionszelle, die mit verschiedenen Reaktionsmedien befüllbar war, erfolgen.

Zunächst wird der Strahlengang des UV-Lasers vom Laser bis zur Probenoberfläche beschrieben. Als erstes wurde der Laserstrahl in einen akustooptischen Modulator (AOM, A.A.MQ110-A3-UV, Opto-Electronic) gelenkt. Der AOM besteht aus einem Quarz-Kristall, in dem durch Anlegen einer Spannung an ein Piezoelement eine stehende Ultraschallwelle mit einer Frequenz von 110MHz erzeugt wird. Durch diese Welle kommt es zu periodischen Dichteveränderungen im Kristallgitter, die für senkrecht einfallendes Laserlicht wie ein Beugungsgitter wirken, so dass ein Teil des Lichtes unter einem Winkel von 0.34° abgelenkt wird. Die Intensität des gebeugten Teilstrahls lässt sich mithilfe eines Funktionsgenerators (33522 A, Agilent) über die Amplitude der Schallwelle regeln. Dadurch kann die Laserleistung zwischen 0 und 95% variiert werden. Die Anstiegszeit des AOMs betrug 110ns. Die kürzesten Laserpuls, die verwendet wurden, hatten eine Länge von $5\mu\text{s}$. Der durchgehende Laserstrahlanteil wurde in eine Strahlfalle gelenkt, während der gebeugte Strahlanteil über einen Planspiegel mit dielektrischer Beschichtung (DLHS UV 351-355 nm, Qioptiq) in den $\lambda/4$ -Isolator geleitet wurde.

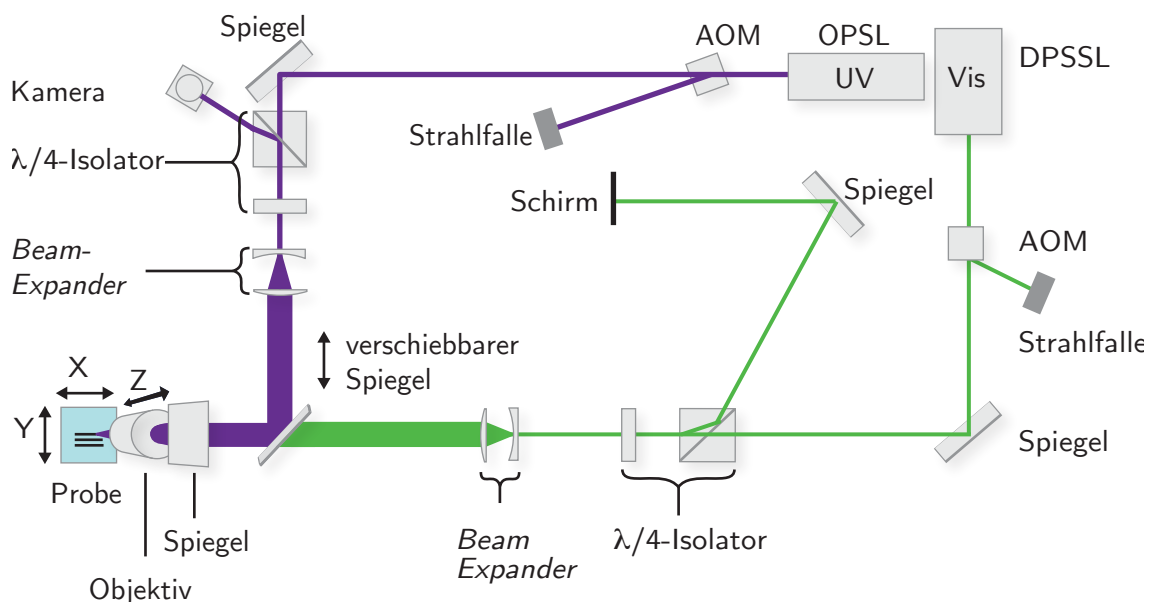


Abbildung 3.3: Aufbau der Laseranlage mit zwei verschiedenen Lasern und den entsprechenden Strahlengängen.

Experimentelles

Der $\lambda/4$ -Isolator, oder auch optische Diode genannt, besteht aus einem $\lambda/4$ -Plättchen (*QWPO-355-04-4-R10, Melles Griot*) und einem Strahlenteilerwürfel (*PBSO-355-050, Melles Griot*). Das $\lambda/4$ -Plättchen wandelt den linear s-polarisierten Laserstrahl in zirkular polarisiertes Licht um. An der Probenoberfläche wird dieses reflektiert. Der rückreflektierte Strahl wird durch das $\lambda/4$ -Plättchen linear p-polarisiert. Damit das reflektierte Licht nicht zurück in den Laserresonator gelangt und dort zu Störungen führt, wird das linear p-polarisierte Licht durch den Strahlteilerwürfel aus dem Strahlengang abgelenkt. Der Laserstrahl wurde auf einen Schirm projiziert. Dieser Schirm wurde von einer Kamera auf einen Monitor abgebildet.

Nach dem $\lambda/4$ -Isolator wurde der Laserstrahl durch den *Beam-Expander* geleitet und dort auf das Fünffache seines Durchmessers aufgeweitet. Der *Beam-Expander* besteht aus einer plankonkaven Streulinse (*LENS PCX UV, Edmund Optics GmbH*) mit einer Brennweite von -25mm und einer plankonvexen Sammellinse (*LENS PCX UV, Edmund Optics GmbH*) mit einer Brennweite von 125mm. Der Abstand der beiden Linsen konnte mithilfe von Mikrometerschrauben justiert werden. Bei korrektem Abstand der Linsen entstand ein kollimierter Strahl. Dieser Abstand wurde überprüft, indem die Durchmesser des Laserstrahls in verschiedenen Abständen gemessen und verglichen wurden. Der aufgeweitete Laserstrahl wurde über zwei weitere Spiegel umgelenkt. Der erste Spiegel (*DLHS UV 351-355 nm, Qioptiq*) war verschiebbar, so dass zwischen dem UV- und Vis-Laser gewechselt werden konnte. Der zweite Spiegel (*LBSM-UV, Qioptiq*) hatte eine dielektrische Beschichtung für den Wellenlängenbereich von 300-550nm, so dass er sowohl für den UV-, als auch den Vis-Laser eine hohe Reflektivität (>99%) besaß. Die beiden Spiegel lenkten den Laserstrahl in einen Objektivrevolver, in dem mehrere Mikroskopobjektive eingebaut waren, von denen zwei (*LUCPlan FL N 40x/0.6, $\infty/0$, Olympus und Plan 10x/0.25, $\infty/0$, Olympus*) für die Arbeiten verwendet wurden. Der Objektivrevolver war an einem Linear-Verschiebetisch (*PLS-85, Micos*) mit Motorsteuerung (*SMC hydra, Micos*) befestigt, mit dessen Hilfe er in der z-Achse bewegt werden konnte, um so den Laser auf die Probenoberfläche zu fokussieren.

Die Probe wurde auf einen Probenhalter aufgeklebt, der mithilfe von Magneten auf dem Probentisch befestigt werden konnte. Der Probentisch erlaubte zum einen die Bewegung in x-

und y-Richtung, zum anderen konnte über ihn die Neigung der Probe korrigiert werden. Für die Bewegung des Tisches waren zwei Linear-Verschiebetische (*CMPLS-85, Micos*), die über Schrittmotoren angetrieben wurden, um 90° gegeneinander versetzt übereinander verschraubt. Der maximale Verfahrweg der Schrittmotoren betrug jeweils 32mm mit einer maximalen Geschwindigkeit von 15 mm s^{-1} und einer maximalen Beschleunigung von 320 mm s^{-2} . Die minimale Schrittweite der Schrittmotorsteuerung (*SMC hydra, Micos*) betrug 50nm im sogenannten *Closed-Loop*-Betrieb, bei dem ein Positionsmesser den Verfahrweg an den Verschiebetischen kontrolliert. Die Neigung des Probentisches konnte über zwei Mikrometerschrauben in der x- und y-Ebene eingestellt werden.

Sowohl die Schrittmotoren als auch der Funktionsgenerator konnten durch ein PC-System mit der auf Basis der Programmierumgebung *LabVIEW* in der Arbeitsgruppe entwickelten Software *Laserpatterning* angesteuert werden [220]. Mithilfe des Funktionsgenerators wurde der AOM gesteuert, so dass Pulslänge, Laserleistung und das Ein- und Ausschalten des AOMs über die Software eingestellt werden konnten. Durch das Ansteuern der Schrittmotoren wurde das Ausführen von komplexen Programmen mit Relativ- und Absolutbewegungen bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten und Beschleunigungen sowie das Anfahren von genauen Positionen auf der Probe in Kombination mit unterschiedlichen Pulslängen und Laserleistungen ermöglicht.

Der optische Aufbau für den Vis-Laser entsprach im Wesentlichen dem des UV-Lasers, allerdings waren auf die Wellenlänge abgestimmte Komponenten verbaut. So wurde im Aufbau des Vis-Lasers anstelle des AOMs ein temperaturstabilisierter akusto-optischer Filter (*Acousto-Optical Tunable Filter, AOTF, AOTFnc vis, AA Opto-Electronic*) verwendet. Ein AOTF erlaubt neben der Steuerung der Intensität des gebeugten Strahls auch eine Selektion der Wellenlänge durch Anpassen der Frequenz. Der AOTF konnte im Frequenzbereich von 50-150MHz betrieben werden. Nach dem AOTF wurde der Laserstrahl ebenfalls über einen Spiegel in den entsprechenden $\lambda/4$ -Isolator gelenkt und gelangte danach in den *Beam-Expander*. Dort wurde der Strahl durch die plankonkave Streulinse ($f=-20\text{ mm}$) und die plankonvexe Sammellinse ($f=80\text{ mm}$) auf das Vierfache aufgeweitet. Die Kollimation des Laserstrahls wurde mithilfe einer *Shere-Plate* (Melles-Griot) anhand des Interferenzmusters überprüft. Nach

Experimentelles

dem *Beam-Expander* wurden für den UV- und den Vis-Laser der gleiche Spiegel und die gleichen Objektive verwendet.

3.4.2 Bestimmung des Spotdurchmessers

Der Spotdurchmesser der beiden fokussierten Laser wurde mithilfe einer CCD-Kamera (*SP6204, Spiricon Laser Beam diagnostics*) und dem Programm *Beam Gage* bestimmt. Dazu wurde der Verschiebetisch im Laseraufbau durch die Kamera ersetzt. Der fokussierte Laserstrahl wurde durch ein Objektiv ($160\times$, $NA=0.95$, $\infty/0$, *Leitz*), das vor der Kamera eingebaut war, vergrößert abgebildet. Außerdem wurde ein Neutralschichtfilter mit 2% Transmission hinter den *Beam-Expander* eingesetzt, um die Kamera vor zu hoher Laserintensität zu schützen.

Die Bestimmung erfolgte bei Leistungen von $P=250\text{mW}$ für den UV-Laser bzw. $P=100\text{mW}$ für den Vis-Laser. Während das Laserobjektiv in z-Richtung bewegt wurde, wurden die Intensitätsprofile aufgenommen und der $1/e^2$ -Durchmesser bei 13.5% der maximalen Leistung angezeigt. Der Fokus wurde so lange variiert, bis die Durchmesser in x- bzw. y-Richtung gleich groß waren und ein Minimum erreicht hatten. Aus dem $1/e^2$ -Durchmesser lässt sich nach Gleichung 3.1 der $1/e$ -Durchmesser berechnen. Die mit den beiden Objektiven erreichten $1/e$ -Spotdurchmesser bei beiden Laserwellenlängen sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.

$$d_{1/e} = \frac{d_{1/e^2}}{\sqrt{2}} \quad (3.1)$$

Tabelle 3.1: Spotdurchmesser im Fokus der Objektive

Objektiv	Wellenlänge [nm]	Spotdurchmesser $d_{1/e}$ [μm]	Transmission [%]
10 \times , $NA=0.25$	355	1.7	27
	532	2.1	92
40 \times , $NA=0.6$	355	0.6	66
	532	0.6	76

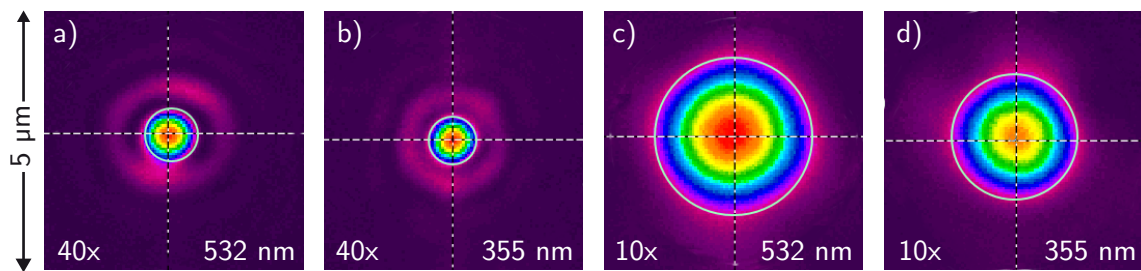


Abbildung 3.4: Aufnahme der Spotdurchmesser im Fokus: a) 532 nm, 40x, b) 355 nm, 40x, c) 532 nm, 10x, d) 355 nm, 10x. Der weiße Kreis markiert den $1/e^2$ Durchmesser.

3.4.3 Strukturierung an Luft

Vor jeder Strukturierung wurden zunächst die Laserleistungen gemessen. Dazu wurde ein thermoelektrischer Sensor (*LM-3 HTD, Labmax To, Coherent*) mit einer Genauigkeit von $\pm 5\%$ anstelle der Probe in den Strahlengang gebracht. Der Laserstrahl wurde mithilfe der Positionsanzeige auf dessen Mitte eingestellt. Über den Funktionsgenerator wurde die Spannung, die an den AOM angelegt wurde, so lange variiert, bis die angezeigte Laserleistung der gewünschten Leistung entsprach. Die ermittelte Spannung wurde für die anschließende Strukturierung verwendet.

Zur Strukturierung an Luft wurden die Proben mit einem doppelseitigen Klebepad auf dem Probenhalter fixiert. Der Probenhalter wurde mithilfe von Magneten auf dem Probentisch befestigt. Danach wurde bei einer niedrigen Laserleistung, damit die Probe nicht verändert wurde, die Fokusebene gesucht. Befindet sich eine Probe im Fokus des Objektivs, ist die Intensität des rückreflektierten Laserstrahls maximal und sein Durchmesser nimmt ein Minimum an. Der rückreflektierte Laserstrahl wurde durch den $\lambda/4$ -Isolator aus dem Strahlengang ausgekoppelt und auf einem Monitor angezeigt. Ist eine Probe im Fokus des Objektivs, ist der auf dem Monitor angezeigte Laserspot möglichst klein und hell. Zum Einstellen der Fokusebene wurde das Objektiv mithilfe des Verschiebetisches (z-Richtung) langsam der Probenoberfläche angenähert, bis auf dem Monitor ein kleiner, heller Spot sichtbar war.

Als nächstes wurden die Ränder einer Probe ermittelt. Dazu wurde über die beiden Linear-Verschiebetische die Probe in x- und anschließend in y-Richtung bewegt, bis der Laserstrahl

Experimentelles

nicht mehr auf der Probe auftraf. Diese Positionen konnten ebenfalls mithilfe des rückreflektierten Strahls bestimmt werden, da dann auf dem Monitor kein Spot mehr sichtbar war. Anhand des zurückgelegten Weges wurde die Mittelposition der Probe ermittelt.

Zum Abschluss wurde die Neigung der Probe relativ zur Horizontalen ausgeglichen. Dazu wurde die Probe in x-Richtung bis zum Probenrand angefahren und die Größe des Spots auf dem Monitor beobachtet. Veränderte sich der Spot, konnte die Neigung über die Mikrometerschrauben angepasst werden, bis sich der Spot beim Bewegen der Probe nicht mehr merklich veränderte. Dies erforderte etwas Übung, da die Schicht nicht sehr glatt war und kein perfekt einheitlicher Spot, wie beispielsweise auf einer glatten Silicioberfläche, eingestellt werden konnte. Das Gleiche erfolgte in y-Richtung. Abschließend sollte auf annähernd jeder Position der Probe ein möglichst kleiner und möglichst heller Spot sichtbar sein.

Danach wurde die gewünschte Startposition angefahren und das Makro mit den gewählten Einstellungen für Laserleistung, Pulslänge und Schreibgeschwindigkeit gestartet. Wichtig ist, dass während der Strukturierung der *Shutter* zur CCD-Kamera unter dem $\lambda/4$ -Isolator geschlossen ist, um die Kamera nicht mit zu hohen Laserleistungen zu belasten.

3.4.4 Strukturierung in verschiedenen Reaktionsmedien

Neben der Strukturierung an Luft wurde auch Proben in verschiedenen Reaktionsmedien und im Vakuum strukturiert. Dazu wurde eine speziell entwickelte Reaktionszelle (siehe Abbildung 3.5) aus *Hastelloy C-2000*, einer Speziallegierung aus 58% Nickel, 22% Chrom und 15% Molybdän, die beständig gegen korrosive Chemikalien ist, verwendet. Die Reaktionszelle besaß zwei Metall-Hähne und einen Metall-Flansch, über den die Zelle mit einer Vakuum-Pumpe (*Ölpumpe, D16b, Trivac*) verbunden wurde. Das Volumen der Zelle betrug 2.45 cm^3 . Die Probe wurde auf einen Stempel geklebt, der sich in der Mitte der Zelle befand. Über dem Stempel wurde die Zelle mit einem für 355nm antireflexbeschichteten Quarzglasfenster verschlossen. Nachdem die Probe in die Reaktionszelle eingebaut worden war, wurde die Reaktionszelle zunächst über mindestens eine Stunde auf einen Druck von $<1 \times 10^{-3}\text{ bar}$ evakuiert. Der erreichte Enddruck wurde von einem Druckmessgerät (*VAP 5, Vacuubrand*) abgelesen.

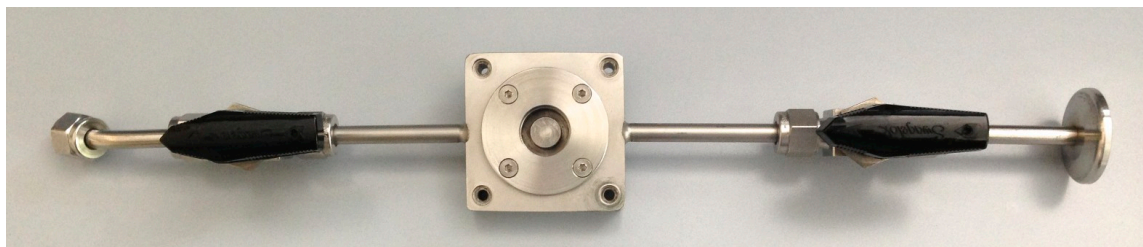


Abbildung 3.5: Reaktionszelle zur Laserstrukturierung in verschiedenen Reaktionsmedien.

Die Probe wurde direkt im Anschluss unter Vakuum strukturiert. Um den Einfluss des Umgebungsmediums direkt vergleichen zu können, wurde die Reaktionszelle anschließend mit einem Gas geflutet. Als Gase wurden Argon, feuchte Luft und ein Gemisch aus Argon und 5 % Wasserstoff verwendet. Für die Experimente mit feuchter Luft musste diese erst hergestellt werden. Dazu wurde eine Gaswaschflasche mit Reinstwasser gefüllt und an beide Zugänge wurde eine Einwegspritze mit einem Volumen von 50 mL angeschlossen. Die Luft wurde dreißig Mal bei Raumtemperatur durch das Wasser gepresst. Nach einer Stunde wurde dieser Vorgang ein weiteres Mal wiederholt. Die Einwegspritze wurde mit der feuchten Luft gefüllt und an die Reaktionszelle angeschlossen, so dass diese mit der feuchten Luft geflutet werden konnte.

Die Strukturierung im Vakuum und den verschiedenen Reaktionsmedien erfolgte analog zu dem in Kapitel 3.4.3 beschriebenen Verfahren. Allerdings wurde bei der Leistungsmessung ein antireflexbeschichtetes Quarzglasfenster, identisch zu dem, das in der Reaktionszelle verbaut ist, in den Strahlengang vor den Sensor eingebaut.

3.4.5 Strukturierung von nanoporösem Gold

Die Goldsubstrate wurden für die Strukturierung fest in einen Probenhalter eingebaut (siehe Abbildung 3.6). Der Probenhalter bestand aus zwei Messingplatten, einer großen Platte mit Bohrungen, die auf dem Probentisch des Laseraufbaus festgeschraubt werden konnte, und einer zweiten, kleineren Platte, die zwei Bohrungen zum Festschrauben und eine 3 mm große Bohrung mit einer 4 mm großen Vertiefung in der Mitte aufwies. Die kleinere Platte wurde so auf das Goldsubstrat gelegt, dass dieses genau in die Vertiefung passte und mit zwei Schrau-

ben auf der größeren Platte fixiert werden konnte. Die Strukturierung erfolgte analog zu dem in Kapitel 3.4.3 beschriebenen Verfahren.

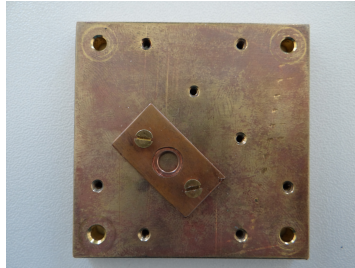


Abbildung 3.6: Probenhalter für nanoporöse Goldsubstrate.

3.4.6 Erzeugung des Musters

Die Steuerung der Schrittmotoren und des Funktionsgenerators über die Software *Laserpatterning* erlaubte es, komplexe Muster zu erzeugen, so dass viele Parameter in einer Struktur variiert und untersucht werden konnten. Dies bot den Vorteil, dass die erzeugten Strukturen auf einer Probe untereinander verglichen werden konnten, da die Ausgangsschicht die gleiche war. Beim Vergleich von Strukturen auf verschiedenen Proben war es möglich, dass beispielsweise Unterschiede in der Schichtdicke ebenfalls einen Einfluss haben konnten. Je nach Größe des Musters konnten mehrere Muster auf einer Probe erzeugt werden, so dass der Einfluss verschiedener Reaktionsmedien oder Wellenlängen direkt miteinander verglichen werden konnte. Die Muster konnten in sogenannten Makros definiert und von der Software eingelesen werden. Voreinstellungen für Leistung, Pulslänge und Schreibgeschwindigkeit erlaubten die Anpassung der Muster an das gewünschte Experiment, ohne dass das Makro geändert werden musste.

Für die Untersuchungen wurden je nach Anwendungsbereich verschiedene Lasermuster entworfen. Beispiele für die verwendeten Muster/Makros befinden sich im Anhang. Das Hauptmuster für die Untersuchung der Parameterabhängigkeit ist in Abbildung 3.7 dargestellt. In diesem Muster wurden sowohl Punkte und Linien, als auch Blöcke erzeugt. Die Linien sind aufgrund der verschiedenen Schreibgeschwindigkeiten unterschiedlich lang.

3.4 Laserstrukturierung

Die Punkte unterschieden sich in der eingesetzten Laserleistung und in der Pulslänge. Bei den Linien wurde die Leistung und die Schreibgeschwindigkeit variiert. Die Blöcke wurden mit konstanter Schreibgeschwindigkeit bei unterschiedlichen Linienabständen und Leistungen geschrieben. Markierungslinien erleichterten die Orientierung.

Linienmuster hatten gegenüber den Punktmustern den Vorteil, dass große Flächen in kurzer Zeit bearbeitet werden konnten. Bei den Punktmustern wurde für jeden Punkt erst die vorgegebene Position angefahren, dann wurde eine kurze Pause von 100 ms ausgeführt, damit die Motoren zum Stillstand kommen konnten und Schwingungen aufgrund von Motorbewegungen beim Abbremsen während der Pulse verhindert wurden. Erst nach dieser Pause wurde der Puls ausgegeben. Bei den Linienmustern war eine kontinuierliche Bewegung der Motoren möglich, so dass Flächen von bis zu $(1 \times 1) \text{ cm}^2$ innerhalb weniger Stunden geschrieben werden konnten. Dafür besaßen Punktmuster den Vorteil, dass auf kleiner Fläche viele verschiedene Parameter variiert werden konnten. Außerdem eigneten sie sich besser zur quantitativen Auswertung der Strukturgrößen, da die Kontaktzeit des Lasers den Pulslängen entspricht. Bei Linien ist die Kontaktzeit der Quotient aus Spotdurchmesser und Schreibgeschwindigkeit.

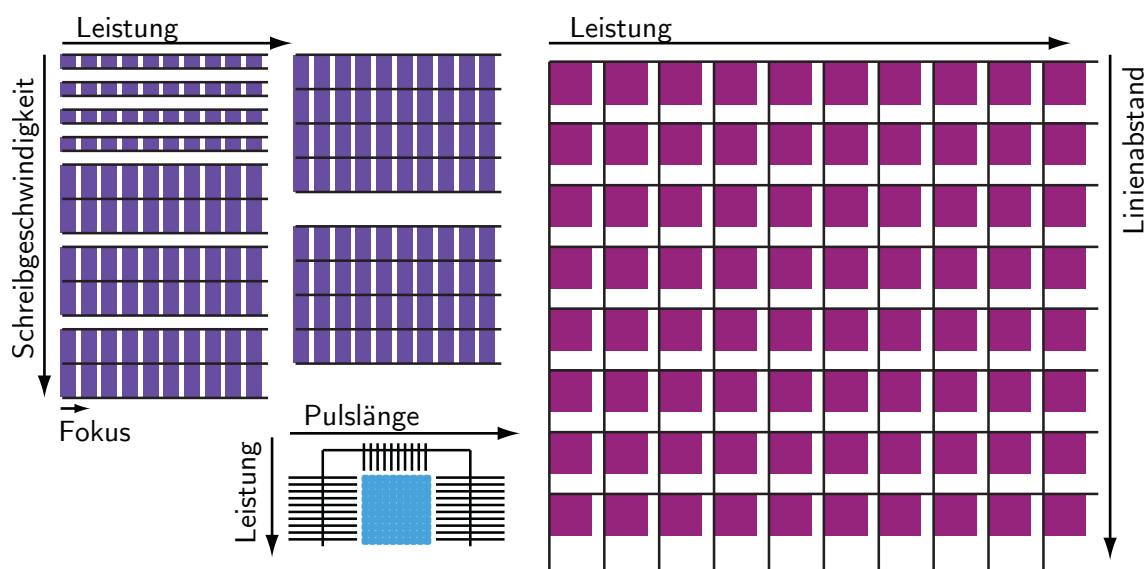


Abbildung 3.7: Strukturierungsmuster: Beispiel mit Linien (violett), Punkten (blau) und Blöcken (rot). Die Markierungslinien sind schwarz dargestellt.

3.5 Herstellung einer Farbstoffsolarzelle

3.5.1 Präparation der Titandioxid-Schicht

Für die Titandioxid-Elektroden wurden $(20 \times 20) \text{ mm}^2$ große und 2 mm dicke Glassubstrate mit einer leitfähigen FTO-Schicht verwendet. Zunächst wurde die leitfähige Seite durch Messung des Widerstands mithilfe eines Multimeters bestimmt. Die unbeschichtete Seite wurde mithilfe eines Diamantstiftes mit einem Buchstaben markiert. Die beschichtete Seite wurde mit fusselfreien Papiertüchern, die mit Ethanol getränkt waren, abgewischt, in Ethanol im Ultraschallbad gereinigt und im Argon-Strom getrocknet.

Zur Beschichtung wurde zunächst eine Maske mit einer freien Fläche von $(6 \times 6) \text{ mm}^2$ aus einem Streifen Klebeband geschnitten. Damit die TiO_2 -Fläche immer an der gleichen Position war, wurde unter die Glasplatte eine gedruckte Vorlage der fertigen Elektrode gelegt. Die Maske wurde so auf die beschichtete Seite des Glassubstrates geklebt, dass die freie Fläche mit der TiO_2 -Fläche der Vorlage übereinander lag. Anschließend wurde auf die freie Fläche ein Tropfen der TiO_2 -Dispersion gegeben. Mit einem Objektträger wurde die überschüssige Dispersion abgestrichen. Nachdem die Dispersion angetrocknet war, wurde die Maske entfernt und die TiO_2 -Elektrode wurde für 10 min bei 333 K auf der Heizplatte erhitzt, um das Dispersionsmittel zu verdampfen.

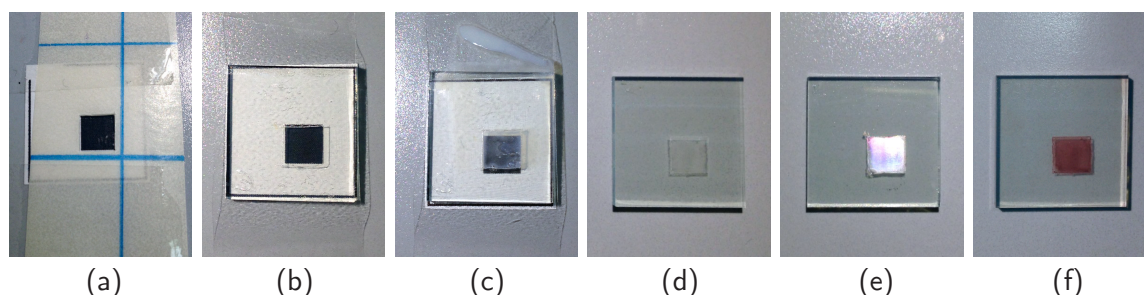


Abbildung 3.8: TiO_2 -Elektroden: (a) Vorbereiten der Maske, (b) aufgeklebte Maske auf dem FTO-Glassubstrat unter dem die Vorlage liegt, (c) aufgestrichene TiO_2 -Nanopartikel, TiO_2 -Elektrode nach Sintern im Ofen (d), nach der Laserbearbeitung (e) und nach dem Färben (f).

3.5.2 Sintern einer Titandioxid-Elektrode

Als Referenz wurde eine Elektrode im Ofen gesintert. Dazu wurde die Elektrode direkt nach dem Beschichten mit Titandioxid 10 Minuten auf der Heizplatte bei 333K getrocknet. Anschließend wurde sie im Muffelofen (*150 KF/2, efco*) gesintert. Die Temperatur des Ofens wurde mit einem Steuergerät (*ATR 901, Pixsys*) geregelt. Nachdem der Ofen auf 723K hochgeheizt worden war, wurde die Temperatur für 20 min konstant gehalten. Die Elektroden kühlen vor der Entnahme auf 373K ab.

Die TiO_2 -Elektroden wurden mithilfe des Lasers gesintert (vgl. Kapitel 2.5). Dazu wurde ein Muster gewählt, bei dem ein großer Block mit einer Fläche von $(8 \times 8) \text{ mm}^2$ und einem Linienabstand von 1, 3 und $5 \mu\text{m}$ geschrieben wurde. Die Laserleistung wurde bei jeder Elektrode konstant gehalten. Es wurden Elektroden angefertigt, die nur mit dem Laser gesintert wurden und Elektroden, die zuvor im Ofen vergleichbar mit der Referenzelektrode vorgesintert wurden.

3.5.3 Färben einer Titandioxid-Elektrode

Zunächst wurde die Farbstofflösung angesetzt. Dazu wurde eine 0.3mM Lösung aus Ruthenizer 535-bisTBA (N719) in Methanol mit 3mM Chenodesoxycholsäure hergestellt. Die Lösung wurde 48h unter Argon-Atmosphäre im Dunkeln gerührt, und anschließend unter Argon-Atmosphäre im Kühlschrank gelagert.

Die lasergesinterten Elektroden wurden für 30min im Trockenschrank auf 373K erhitzt, um adsorbiertes Wasser zu verdampfen. Die ofengesinterte Elektrode wurde direkt nach dem Sintern weiterverarbeitet. Zum Färben wurden Elektroden mit der TiO_2 -Schicht nach oben in einen Polypropylenbehälter gelegt und mit der Farbstofflösung überschichtet. Der Behälter wurde mit Argon gefüllt, verschlossen und im Dunkeln aufbewahrt. Nach 20 Stunden wurde zunächst die Farbstofflösung abpipettiert, da diese noch für weitere Elektroden verwendet werden konnte. Die Elektroden wurden so lange mit Ethanol gespült, bis sich das Ethanol nicht mehr verfärbte. Anschließend wurden sie im Argon-Strom getrocknet.

3.5.4 Zusammensetzen der Solarzelle

Als Kathoden wurden ebenfalls $(20 \times 20) \text{ mm}^2$ große und 2 mm dicke Glassubstrate mit einer leitfähigen FTO-Schicht verwendet. Diese Substrate waren mit einer Platinschicht versehen und hatten ein Loch mit einem Durchmesser von 0.5 mm, über das die verschlossene Solarzelle mit dem Elektrolyten befüllt werden konnte. Die leitfähige Seite wurde durch Messung des Widerstands mithilfe eines Multimeters bestimmt und die unbeschichtete Seite wurde mit einer Zahl markiert. Die beschichtete Seite wurde mit fusselfreien Papiertüchern mit Ethanol *p.a.* abgewischt, in Ethanol *p.a.* im Ultraschallbad gereinigt und im Argon-Strom getrocknet. Um die Platinschicht zu reaktivieren, wurden die Elektroden anschließend für 10 min im Ofen bei 723 K erhitzt. Die Aktivität der Platinschicht wurde mit 30%iger Wasserstoffperoxid-Lösung überprüft. Schäumte ein Tropfen auf, war die Katalysatorschicht aktiv (siehe Abbildung 3.9).

Zum Versiegeln der Solarzellen wurden fertige Masken aus einer Surlyn-Folie verwendet. Diese Masken hatten eine Größe von $(14 \times 14) \text{ mm}^2$ und eine Dicke von $60 \mu\text{m}$. Im Zentrum war eine Aussparung von $(8 \times 8) \text{ mm}^2$. Beim Erhitzen auf 373 K schmolz die Folie und verklebte beim Abkühlen die beiden Elektroden. Die Folie verhinderte zum einen das Austrocknen der Solarzelle, zum anderen sorgte sie für den nötigen Abstand zwischen den beiden Elektroden.

Die Folie wurde auf der beschichteten Seite der TiO_2 -Anode so platziert, dass aufgrund der größeren Aussparung der Maske um die TiO_2 -Fläche eine gleichmäßige Lücke von ca. 1 mm entstand. Danach wurde die Platinkathode mit der beschichteten Seite nach unten auf die Folie gelegt. Dabei war darauf zu achten, dass das Loch mittig über der TiO_2 -Fläche lag. Die so vorbereitete Solarzelle wurde umgedreht, so dass die Platinelektrode unten lag. Anschließend wurde sie auf einer Heizplatte, die auf 383 K vorgeheizt war, erhitzt.

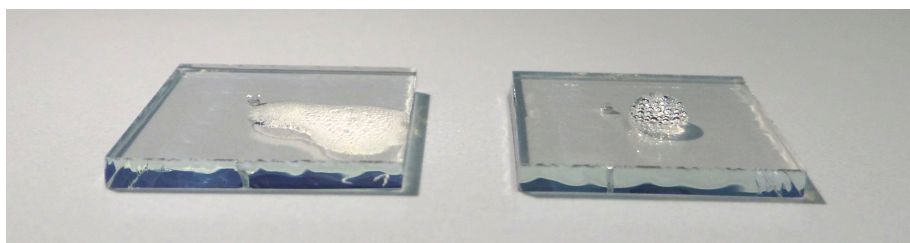


Abbildung 3.9: Aktive (links) und inaktive (rechts) Platinelektrode.

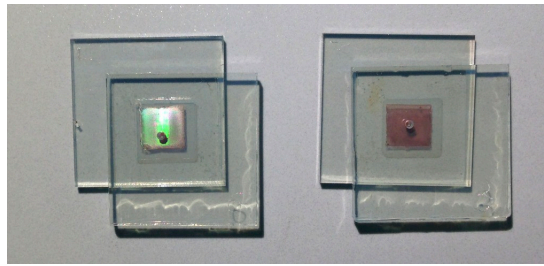


Abbildung 3.10: TiO_2 -Anode (untere Glasplatte) und Platin-Kathode (obere Glasplatte). Zwischen den beiden Elektroden ist die Surlyn-Folie. Links ist eine lasergesinterte TiO_2 -Anode, rechts eine im Ofen gesintert gezeigt.

Sobald die Surlyn-Folie geschmolzen war, wurde die Zelle mithilfe einer Glasplatte unter möglichst gleichmäßigem Druck mindestens 3 Minuten zusammengepresst und anschließend von der Heizplatte genommen. Nach dem Abkühlen war die Surlyn-Folie komplett transparent und wies keine Luftblasen oder Risse auf.

3.5.5 Befüllen der Zellen

Die Solarzelle wird direkt nach dem Zusammenkleben der beiden Elektroden über das Loch in der Platinkathode mit dem Elektrolyten befüllt. Dazu wurde eine Spritze mit Feder (*Vac'n'Fill Syringe, Solaronix*) mit ca. 0.5 mL des Elektrolyten gefüllt. Auf der Spritze war ein Gummiaufsatz mit dem die Spritze gegen die Oberfläche abgedichtet wurde. Die komplette Luft wurde aus der Spritze gedrückt. Danach wurde die Spritze über das Loch der Platinelektrode platziert und durch Entspannen der Feder wurde die Fläche zwischen den beiden Elektroden evakuiert. Anschließend wurde die Fläche mit dem Elektrolyten gefüllt. Der Vorgang wurde so oft wiederholt, bis die komplette Fläche mit dem Elektrolyten befüllt war.

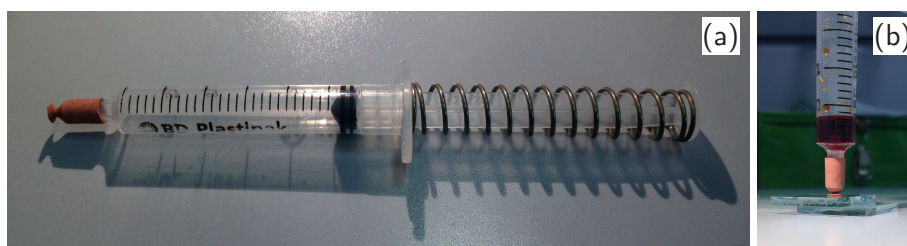


Abbildung 3.11: (a) *Vac'n'Fill Syringe*, (b) im Einsatz.

Experimentelles

Abschließend wurde die Zelle versiegelt. Dazu wurde ein 0.5 mm dickes Deckglas mit einer Größe von $(10 \times 10) \text{ mm}^2$ im Ultraschallbad gereinigt und im Argon-Strom getrocknet. Auf dieses Deckglas wurde ein Stück Surlyn-Folie mit einer Größe von $(8 \times 8) \text{ mm}^2$ gelegt und auf der Heizplatte auf 383 K erwärmt. Nachdem die Folie geschmolzen war, wurde das Deckglas mit der Folie nach unten über das Einfüllloch der Platinelektrode gelegt und angedrückt. Zum Entfernen der Luftblasen wurde die Zelle umgedreht, so dass sie mit dem Abdeckglas nach unten zeigte, auf der Heizplatte kurz erwärmt und dabei fest angedrückt. Es musste darauf geachtet werden, dass die Zelle so kurz wie möglich auf der Heizplatte erwärmt wurde, da ein zu starkes Erwärmen zum Verdampfen des Elektrolyten führen konnte. Zum Abschluss wurde die Zelle mit Ethanol abgewischt und es wurden Strom-Spannungs-Kennlinien aufgenommen.

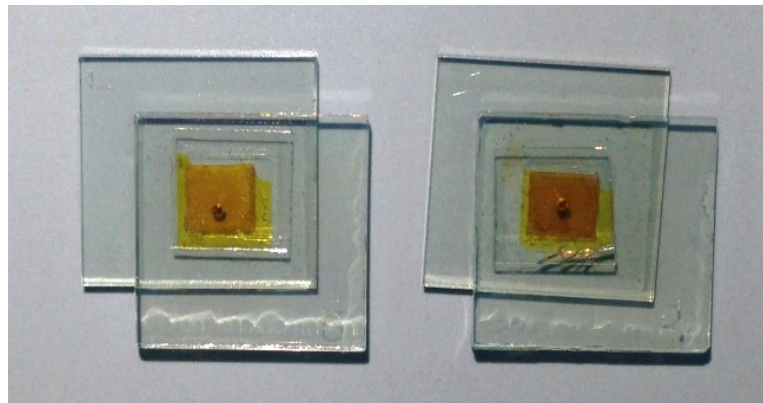


Abbildung 3.12: Fertige Farbstoffsolarzellen, die mit dem Laser (links) und im Ofen (rechts) versintert wurden.

3.6 Charakterisierungsmethoden

3.6.1 Lichtmikroskopie

Die Lichtmikroskopie bietet eine einfache und schnelle Möglichkeit, die erzeugten Strukturen zu untersuchen. Allerdings ist die Auflösung d , also der Abstand, den zwei Strukturen mindestens haben müssen, um noch als getrennte Strukturen unterschieden werden zu können, durch die Beugung begrenzt. Diese Grenze wird Abbe-Limit genannt und ist sowohl von der Wellenlänge des Lichtes (λ) als auch von der numerischen Apertur (NA) des verwendeten Objektives (NA_{Objektiv}) und der numerischen Apertur des Kondensors ($NA_{\text{Kondensor}}$) abhängig [250]. Die Auflösung lässt sich für die Durchlichtmikroskopie mithilfe Gleichung 3.2 berechnen.

$$d = \frac{\lambda}{NA_{\text{Objektiv}} + NA_{\text{Kondensor}}} \quad (3.2)$$

Somit ist die Lichtmikroskopie nur geeignet, um lasergesinterte Strukturen zu untersuchen. Die Größenänderung der Nanopartikel lässt sich nicht analysieren. Die maximal erreichbare Auflösung mit den zur Verfügung stehenden Objektiven wird bei dem Objektiv mit einer Vergrößerung von 100 und einer NA von 0.8 erreicht. Sie liegt ohne Kondensor bei 690 nm, also fast zwei Größenordnungen über der Partikelgröße. Da das Objektiv bei der Auflichtmikroskopie die Funktion des Kondensors übernimmt, liegt die Auflösung bei 345 nm.

Die bearbeiteten Nanopartikelschichten wurden mithilfe eines kommerziellen Auf- und Durchlichtmikroskops (*BX41TS*, *Olympus*) analysiert. Als Beleuchtungsquelle diente eine Metallhalid-Dampflampe (*X-Cite 120*, *ExFo*). Bilder konnten mit einer CCD-Kamera (*Color-ViewII*, *Olympus*), mit einer digitalen Auflösung von 3.2 Megapixel unter Verwendung der Software *AnalySIS 5.0* (*Olympus*), aufgenommen werden. Im Auflicht konnte neben der normalen Hellfeld-Methode auch Polarisationskontrast und differentieller Interferenzkontrast (DIC) verwendet werden. Im Durchlicht war ebenfalls die Betrachtung der Strukturen unter polarisiertem Licht möglich.

3.6.2 Elektronenmikroskopie

Es gibt verschiedene Methoden in der Elektronenmikroskopie*. Bei der Rasterelektronenmikroskopie (REM) wird die Probenoberfläche mit einem fokussierten Elektronenstrahl, den sogenannten Primärelektronen, abgerastert. Dabei treten verschiedene Wechselwirkungen, wie Sekundärelektronen, inelastische und elastische Streuung, Erzeugung von Röntgenstrahlen und Augerelektronen oder Kathodolumineszenz auf. Für die Rasterelektronenmikroskopie sind die Sekundärelektronen von Interesse. Sie werden aus den oberen 2 bis 10 nm der Probenoberfläche herausgeschlagen und besitzen eine niedrigere Energie als die Primärelektronen. Durch Verwendung eines Sekundärelektronendetektors (SED) können diese Elektronen registriert und zur Bilderzeugung genutzt werden. Die Rasterelektronenmikroskopie bietet gegenüber der Lichtmikroskopie den Vorteil, dass durch die Verwendung von Elektronen, die aufgrund der Beschleunigungsspannung eine deutlich kleinere Wellenlänge als Licht haben, Auflösungen im Bereich von 1 bis 50 nm erreicht werden können. Allerdings ist die Rasterelektronenmikroskopie mit einem höheren technischen Aufwand verbunden, da die Messung im allgemeinen im Vakuum erfolgen muss. Des Weiteren müssen die Proben elektrisch leitfähig sein, damit eine Aufladung verhindert wird.

Somit eignet sich die Rasterelektronenmikroskopie gut, um Veränderungen der Nanopartikel durch die Laserbearbeitung zu untersuchen. Da es sich bei den verwendeten TiO_2 -Nanopartikeln aber um einen Halbleiter handelt, der zudem noch auf einem nicht leitenden Glassubstrat aufgebracht wurde, mussten die Proben vor der Untersuchung im REM mit einer leitfähigen Schicht durch Bedampfen (engl. Sputtern) beschichtet werden. So wurden Aufladungseffekte größtenteils vermieden.

Vor der Untersuchung im REM wurden die Proben jeweils 30 s mit einer Au/Pd-Legierung (80 % Gold, 20 % Palladium) im Vakuum bedampft. Durch Verwendung der Au/Pd-Legierung wird im Vergleich zur Verwendung von Gold die Clusterbildung vermieden, so dass glattere Oberflächen entstehen. Die Dicke der Sputterschicht wurde mithilfe des Rasterkraftmikroskops

(*) Weiterführende Informationen zur Elektronenmikroskopie finden sich in [251].

(vgl. Kapitel 3.6.3) abgeschätzt und betrug 5 ± 2 nm. Hochaufgelöste REM-Aufnahmen wurden mit dem Gerät *ESEM Quanta 400* (FEI Company) im *High Vacuum Mode* (Druck $< 6 \times 10^{-4}$ Pa) mit einer Beschleunigungsspannung von 25 kV angefertigt. Der Probenstrom betrug ca. 175 pA und die Spotgröße lag bei 3 nm.

Eine weitere Methode in der Elektronenmikroskopie ist die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Im Gegensatz zu der Rasterelektronenmikroskopie wird eine dünne Probe (Dicke < 100 nm) mit einem Elektronenstrahl durchstrahlt. Für die Bildgebung im TEM werden die elastisch gestreuten Elektronen verwendet. Dabei gibt es die Möglichkeit den ungestreuten Strahl (Hellfeld) oder den gestreuten Strahl (Dunkelfeld) zu betrachten. Die Hellfeldabbildung ist dort heller, wo der Strahl wenig gestreut wird, während die Dunkelfeldabbildung dort am hellsten ist, wo viele Elektronen gestreut werden. Neben der Abbildung einer Probe mit einer Auflösung von < 0.1 nm können mithilfe des TEMs auch Informationen über die chemische Zusammensetzung, Kristallstruktur oder elektronische Struktur auf der Sub-Nanometerskala erhalten werden [252]. Die sogenannte energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX, *energy dispersive X-ray spectroscopy*) beruht darauf, dass jedes Element charakteristische Röntgenstrahlung aussendet, wenn die Elektronen, die durch den Elektronenbeschuss auf ein höheres Energieniveau angeregt wurden, wieder in ihr Ursprungsniveau zurück fallen. So kann die chemische Zusammensetzung bestimmt werden, wenn die von der Probe ausgesendete Röntgenstrahlung detektiert wird. Die elektronische Struktur einer Probe kann mithilfe der Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS, *electron energy loss spectroscopy*) charakterisiert werden. Dabei wird das Spektrum des Energieverlustes der eingestrahlten, monoenergetischen Elektronen nach der Wechselwirkung mit der Probe aufgenommen. Die Nachweisgrenze dieser Methode liegt bei wenigen Atomen.

Von einer laserstrukturierten Probe wurden STEM-Dunkelfeldaufnahmen, EDX- und EELS-Messungen mit dem Gerät *Jeol 2200FS* mit einem Omega-Filter bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV angefertigt. Die Energieauflösung des Geräts beträgt ca. 1 eV. Die Nanopartikelschicht wurde dazu abgeschliffen, in Ethanol aufgeschlämmt und auf ein Kohle-Loch-filmkupfergrid aufgebracht.

3.6.3 Rasterkraftmikroskopie

Eine weitere Methode zur Charakterisierung der Probenoberfläche ist die Rasterkraftmikroskopie (*Atomic Force Microscopy*, AFM). Mithilfe der Rasterkraftmikroskopie können topografische Abbildungen einer Oberfläche mit einer lateralen Auflösung im Nanometerbereich aufgenommen werden. Hierzu wird die Probenoberfläche mithilfe einer Messspitze, die an einem Federhebel, dem sogenannte Cantilever angebracht ist, abgerastert. Durch Wechselwirkungen der Probenoberfläche mit der Messspitze wird der Cantilever ausgelenkt. Die Auslenkung wird mithilfe eines Laserstrahls, der von der Rückseite des Cantilevers reflektiert wird und auf einen positionssensitiven Photodetektor trifft, detektiert. Es werden verschiedene Messmodi unterschieden: Im *Contact Mode* ist die Oberfläche im ständigen Kontakt mit der Messspitze, während der Cantilever im *Non-Contact Mode* durch ein zusätzliches Piezoelement zur Schwingung im Bereich seiner Resonanzfrequenz angeregt wird. Durch langreichweitige Wechselwirkungskräfte ändert sich die Amplitude. Die Messspitze hat dadurch keinen Kontakt zur Probenoberfläche. Eine Abwandlung davon ist der *Tapping Mode*. Auch hier wird der Cantilever durch ein zusätzliches Piezoelement zur Schwingung angeregt und die Änderung der Amplitude wird detektiert. Im Gegensatz zum *Non-Contact Mode* hat die Spitze einen geringeren Abstand zur Oberfläche. Außerdem wird bei einer Frequenz gemessen, die kleiner als die Resonanzfrequenz ist. Die Spitze tippt dadurch in periodischen Abständen auf die Probe auf. Neben der Topografie können auch weitere Messsignale, wie beispielsweise der Reibungs- kontrast (*Contact Mode*) bzw. der Phasenkontrast (*Tapping Mode*) aufgenommen werden. Weiterführende Informationen über die Rasterkraftmikroskopie finden sich in [253, 254].

Die Rasterkraftmikroskopie wurde für diese Arbeit zur Schichtdickenbestimmung verwendet. Dazu wurde mithilfe einer Pinzette (*N7, DUMONT*) ein Kratzer erzeugt, der die komplette Schicht abgetragen, aber das Substrat unverändert gelassen hat. Die Differenz zwischen der Schicht und dem Substrat entspricht der Schichtdicke.

Für die Messungen standen zwei verschiedene AFMs zur Verfügung. Zum einem wurde das *Autoprobe CP-Research (Thermomicroscopes)* verwendet. Das Gerät verfügt über einen maximalen Scanbereich von 80 μm mit einer maximalen Höhendifferenz von 6 μm . Das zweite AFM

war ein *Dimension FastScan* System (*Bruker*), mit dem *Icon AFM Scanner*. Der maximale Scannbereich lag bei 90 µm mit einer maximalen Höhendifferenz von 13 µm. Ein integriertes Lichtmikroskop wurde bei beiden AFMs zur Grobpositionierung des Cantilevers auf der Probe verwendet. Die Messungen wurden im *Contact Mode* (*Autoprobe*) mit V- oder balkenförmigen Siliciumnitrid-Cantilevern (*OTR 8* oder *ORC8, Fa. Bruker*) durchgeführt. Diese hatten eine Spitzenlänge von ca. 3 µm und Kraftkonstanten von 0.1-0.8 N m⁻¹. Der ungefähre Spitzenradius der verwendeten Cantilever lag laut Hersteller bei 8-12 nm. Es wurden auch Messungen im *Tapping Mode* (*Dimension FastScan System*) durchgeführt. Dazu wurden rechteckige Silicium-Cantilever mit einer Resonanzfrequenz von 300 kHz verwendet (*OTESPA, Bruker*). Der nominale Spitzenradius lag ebenfalls bei 8 nm. Bei den Messungen wurde eine digitale Auflösung von 1024 × 1024 Bildpunkten und Scanraten zwischen 0.5 und 1 Linies⁻¹ eingestellt. Die nachträgliche Bildbearbeitung erfolgte mit der Software *NanoScope Analysis* (*Bruker*).

3.6.4 Röntgenpulverdiffraktometrie

Neben der Charakterisierung der Topografie ist auch die Untersuchung der Kristallstruktur von Interesse. Eine Möglichkeit dazu bietet die Röntgenpulverdiffraktometrie (*X-Ray Diffraction, XRD*). Dabei wird die zu untersuchende Probe mit monochromatischer Röntgenstrahlung bestrahlt. An der Elektronenhülle der bestrahlten Atome wird die Röntgenstrahlung gebeugt, da die Atome durch die regelmäßige Anordnung in der Kristallstruktur für die Strahlung wie ein dreidimensionales Beugungsgitter wirken. Wenn die Wellenlänge der einfallenden Röntgenstrahlung kleiner ist als die Abstände der Atome, kommt es zu Interferenzen der gebeugten Strahlen. Je nach Abstand der Atome können konstruktive und destruktive Interferenzen auftreten. Bei gegebenem Abstand d und gegebener Wellenlänge λ tritt konstruktive Interferenz nur für bestimmte Winkel Θ auf. Dieser Zusammenhang lässt sich mit der Bragg-Bedingung beschreiben (Gleichung 3.3), n gibt dabei die Beugungsordnung an.

$$2d \cdot \sin(\Theta) = n \cdot \lambda \quad (3.3)$$

Experimentelles

Mithilfe eines Detektors lassen sich Position und Intensität des gebeugten Strahls bestimmen. Jeder kristalline Feststoff hat somit ein charakteristisches Diffraktogramm (= Röntgenbeugungsbild). Die erhaltenen Diffraktogramme werden mit einer Datenbank verglichen oder mithilfe der Rietveld-Verfeinerung ausgewertet. Bei der nach Hugo M. Rietveld benannten Methode wird ein theoretisches Diffraktogramm aus der räumlichen Anordnung der Atome unter Berücksichtigung der Informationen des Messaufbaus berechnet. Das Modell der Atomanordnung wird dann so weit verfeinert bis das berechnete Diffraktogramm im Idealfall mit dem gemessenen übereinstimmt [255-257]. So lassen sich Informationen über Phasenanteile, Kristallitgrößen und Gitterkonstanten erhalten. Eine ausführliche Beschreibung der Röntgenpulverdiffraktometrie findet sich z. B. in [258].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde mithilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie und durch Anwenden der Rietveld-Analyse Phasenanteile, Kristallitgrößen und Gitterkonstanten von Anatas und Rutil in den TiO_2 -Schichten, die bei verschiedenen Laserleistungen von 5 bis 40 mW bearbeitet wurden, bestimmt. Dazu wurden $(10 \times 10) \text{ mm}^2$ große Proben über die gesamte Fläche mit einem Linienabstand von $1 \mu\text{m}$ und konstanter Laserleistung strukturiert. Die Proben wurden anschließend mit dem Diffraktometer (*Empyrean, PANalytical*) im streifenden Einfall (1.0°) mit Cu-Strahlung bei 40 kV vermessen.* Durch den streifenden Einfall wird ein zur Probenoberfläche nahezu paralleler Strahleneinfall ermöglicht, der aufgrund der dünnen Nanopartikelschicht notwendig war.

(*) Sowohl die Messungen als auch die Rietveld-Analyse wurde von Herrn Dr. Prymak, Abteilung für Röntgenbeugung, Institut für Anorganische Chemie, Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

3.6.5 Raman-Spektroskopie

Eine weitere Methode die Kristallstruktur zu untersuchen ist die Raman-Spektroskopie. Bei der Raman-Spektroskopie wird die Probe mit monochromatischem Licht bestrahlt, das an den Atomen im Kristallgitter gestreut wird. Der Großteil der gestreuten Photonen hat die eingestrahlte Frequenz (*Rayleigh-Streuung*), allerdings gibt es auch Photonen mit höheren (*Stokes-Raman-Streuung*) und niedrigeren (*Anti-Stokes-Raman-Streuung*) Frequenzen. Die Frequenzverschiebung kommt durch inelastische Stöße von Photonen und den Atomen im Kristallgitter zustande. Dabei ändert sich die Schwingungsenergie im Kristallgitter, indem Energie von den Photonen auf die Atome übertragen oder aufgenommen werden. Neben den Gitterschwingungen können auch Elektronen-Loch-Anregungen für den Raman-Effekt verantwortlich sein.

Kristalle können nur eine bestimmte Anzahl diskreter Schwingungszustände, die ihrer Symmetrie entsprechen, einnehmen. Daher weisen die Raman-Spektren auch nur diskrete Banden auf und das Raman-Spektrum ist ein einzigartiger chemischer Fingerabdruck. Durch Vergleich mit Referenzspektren lassen sich Aussagen über die Art und Zusammensetzung einer Probe treffen. Für diese Arbeit wird die Raman-Spektroskopie verwendet, um den Phasenübergang von Anatas zu Rutil zu untersuchen [259].

Ein Vorteil der Raman-Spektroskopie gegenüber der Röntgenpulverdiffraktometrie ist, dass durch die Verwendung eines Raman-Mikroskops orts aufgelöste Messungen von Strukturen im Mikrometer-Bereich möglich sind, während bei der Röntgenpulverdiffraktometrie nur großflächige Bereiche vermessen werden können. Dagegen lässt die Raman-Spektroskopie keine Aussagen über die genauen Phasenanteile, Kristallitgrößen und Gitterkonstanten zu. Durch Auswerten der Bandenintensität ist nur eine Abschätzung der Phasenanteile möglich.

Die Raman-Messungen von lasergesinterten TiO_2 - und TiO_2/Au -Nanopartikelschichten wurden mithilfe des Gerätes *inVia Raman Microscope* (Renishaw) und dem Programm *Wire* (Renishaw) durchgeführt. Die Spektren wurden mit einem Laser der Wellenlänge $\lambda = 532 \text{ nm}$ und einer Leistung von 0.4 mW unter Verwendung eines Mikroskopobjektives mit einer numerischen Apertur von 0.85 (*N-Plan EPI 100x, $\infty/0$ Leica*) bei einer Belichtungszeit von 10s mit 3 Akkumulationen aufgenommen. Die Spotgröße des fokussierten Lasers lag unter $1 \mu\text{m}$. Die

Experimentelles

Zentrierung des Spektrums wurde auf eine Raman-Verschiebung von 1000 cm^{-1} bei einem Gitter von 1800 lmm^{-1} festgelegt.

Zusätzlich zu einfachen Spektren auf unterschiedlichen laserbearbeiteten Bereichen wurden auch sogenannte Maps über mehrere Punkte, die mit dem Laser erzeugt worden waren, aufgenommen. Dazu wurde um den zu untersuchenden Bereich eine Fläche festgelegt. Für die Messung wurden auf dieser Fläche mit dem aufgeweiteten Strahl des Messlasers bei einer Leistung von 40 mW und einer Belichtungszeit von 2.45 s Spektren mit einem Abstand von $0.6\text{ }\mu\text{m}$ aufgenommen.

Von den nanoporösen Gold-Proben, die mit dem Laser bearbeitet und mit N719 beschichtet worden waren, wurden Raman-Maps erstellt, um den Einfluss der Porosität auf den verstärkten (*Surface Enhanced Raman Spectroscopy*, SERS [260]) Effekt des nanoporösen Goldes zu untersuchen. Dazu wurde um einen laserstrukturierten Punkt eine Fläche von ca. $(20 \times 20)\text{ }\mu\text{m}^2$ definiert, auf der mit einem Abstand von $0.4\text{ }\mu\text{m}$ Spektren bei einer Wellenlänge von 532 nm , einer Laserleistung von 20 mW und einer Belichtungszeit von 20 s mit 2 Akkumulationen aufgenommen wurden. Das Gitter war auf 1800 lmm^{-1} mit 1150 cm^{-1} als Zentrum festgelegt.

3.6.6 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die chemische Zusammensetzung einer Probenoberfläche lässt sich mithilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS) bestimmen. Zudem liefert die XPS auch Informationen über die chemische Umgebung, Bindungszustände und Oxidationsstufen. Durch eine Informationstiefe von wenigen Nanometern handelt es sich um eine oberflächensensitive Methode.

Bei der Röntgenphotoelektronenspektroskopie wird die Probe mit Röntgenstrahlung bestrahlt. Energiereiche Röntgenstrahlung kann kernnahe Elektronen, sogenannte Photoelektronen, aus dem Atomverband herausschlagen. Diese Elektronen werden vom Detektor erfasst.

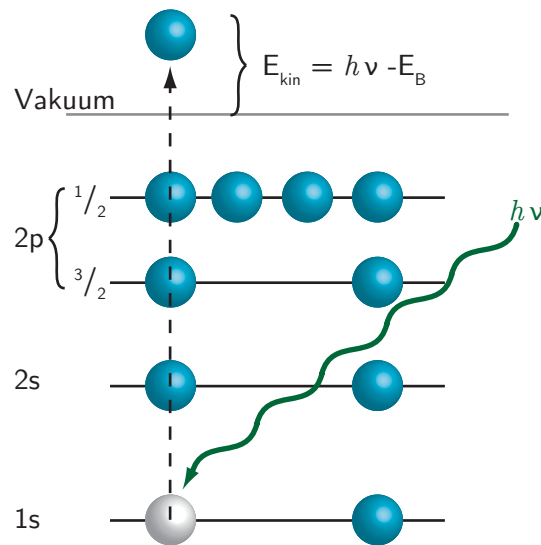


Abbildung 3.13: Anregung von Photoelektronen.

Die kinetische Energie der Photoelektronen E_{kin} ergibt sich aus der Differenz von Photonenenergie $h\nu$ und Bindungsenergien E_B . Die Bindungsenergie der Elektronen sind elementspezifisch. Im XPS-Spektrum wird die Anzahl der Elektronen in Abhängigkeit von der kinetischen Energie dargestellt. Chemische Bindungen führen zu einer Verschiebung der beteiligten Elektronenbindungsenergien, was eine Verschiebung der zugehörigen XPS-Peaks zur Folge hat.

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_B \quad (3.4)$$

Die Informationstiefe bei XPS-Messungen wird durch die mittlere freie Weglänge λ_e der Photoelektronen im Festkörper bestimmt. Sie ist unabhängig von der Eindringtiefe der Röntgenstrahlung und abhängig von der kinetischen Energie der Elektronen und vom Probenmaterial. Obwohl XPS eine oberflächensensitive Methode ist, lassen sich beispielsweise durch Abtragen der Oberfläche mithilfe von Sputtern mit Argon-Ionen oder durch Ändern des Winkels zwischen Probe und Detektor auch tiefenaufgelöst Informationen über die Probenzusammensetzung erhalten.*

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie wurde verwendet, um die Änderung der Oxidationszustände von Titan, Sauerstoff, Silicium und Gold durch die Laserbearbeitung zu untersuchen.

(*) Weiterführende Informationen zur XPS finden sich in [261, 262]

Experimentelles

chen. Dazu wurden Blöcke mit einer Größe von $(100 \times 100) \mu\text{m}^2$ mit einem Linienabstand von $1 \mu\text{m}$ und verschiedenen Laserleistungen auf TiO_2 - und TiO_2/Au -Schichten geschrieben. Auf den Blöcken wurden XPS Messungen am Gerät *VersaProbe II* von *PHI* unter einem Winkel von 45° durchgeführt.* Die Spotgröße des Röntgenstrahls betrug dabei, je nach Messparametern, zwischen 10 und $100 \mu\text{m}$. Da die Proben nichtleitend sind, wurde während der Messung ein Neutralisator eingesetzt. Zusätzlich wurden die Proben mit Argon-Ionen 10 min bei einer Beschleunigungsspannung von 500 bzw. 1000 eV gesputtert, um Informationen von tieferliegenden Bereichen zu erhalten. Nach dem Sputtern wurde eine erneute Messung mit gleichen Parametern durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mit der Software *Multipak* (*PHI*).

3.6.7 Optische Charakterisierung

Von den beschichteten und unbeschichteten Glassubstraten wurden die Transmission (T) und die Reflektivität (R) mithilfe der beiden Laser bestimmt. Zur Messung der Transmission wurde eine Probe im Strahlengang nach dem AOM platziert. Die Transmissionsleistung des Laserstrahls wurde hinter der Probe (P_{Probe}) mit dem Leistungsmessgerät (*Labmax To*, *Coherent*) und der Messsonde (*LM-3 HTD*, *Coherent*) gemessen. Ebenso wurde die Leistung des Lasers ohne Probe (P_{Laser}) bestimmt. Aus dem Verhältnis der beiden Leistungen kann die Transmission berechnet werden:

$$T = \frac{P_{\text{Probe}}}{P_{\text{Laser}}} \cdot 100 \% \quad (3.5)$$

Die Reflektivität wurde aufgrund der diffusen Streuung der Beschichtung mithilfe einer Ulbrichtkugel (*IS236A*, *Thorlabs*), in die eine Siliciumdiode (*SM05PD1B*, $350\text{-}1100 \text{ nm}$, *Thorlabs*) mit Verstärker (*PDA200C*, *Thorlabs*) eingebaut war, bestimmt. Dazu wurde der UV-Laser vor dem AOM, bzw. der Vis-Laser nach dem AOM mithilfe eines Spiegels so in die Ulbricht-

(*) Die XPS-Messungen wurden zusammen mit Herrn M. Thomas im Mikroskopiezentrum des NanoEnergieTechnikZentrums durchgeführt.

3.6 Charakterisierungsmethoden

kugel gelenkt, dass der Laser annähernd senkrecht auf die Probe bzw. die Referenz traf. Die Photodiode stand in einem Winkel von 90° zur Probe. Durch die spezielle PTFE-Beschichtung innerhalb der Ulbrichtkugel kam es zu einer gleichmäßigen Streulichtverteilung. Zunächst wurde eine Referenzmessung durchgeführt. Dazu wurde anstelle der Probe eine PTFE-Kappe in die Ulbrichtkugel eingebaut. Mithilfe der Siliziumdiode wurde die Leistung des Lichtes, das in der Kugel gleichmäßig reflektiert wurde, bestimmt ($P_{\text{Ulbrichtkugel}}$). Anschließend wurde eine Probe in die Ulbrichtkugel eingebaut und die reflektierte Strahlung (P_{Probe}) gemessen. Die Reflektivität ergibt sich aus Gleichung 3.6:

$$R = \frac{P_{\text{Probe}}}{P_{\text{Ulbrichtkugel}}} \cdot 100 \% \quad (3.6)$$

Aus der Transmission und der Reflektivität kann so auch die Absorption (A) berechnet werden:

$$A = 100\% - T - R \quad (3.7)$$

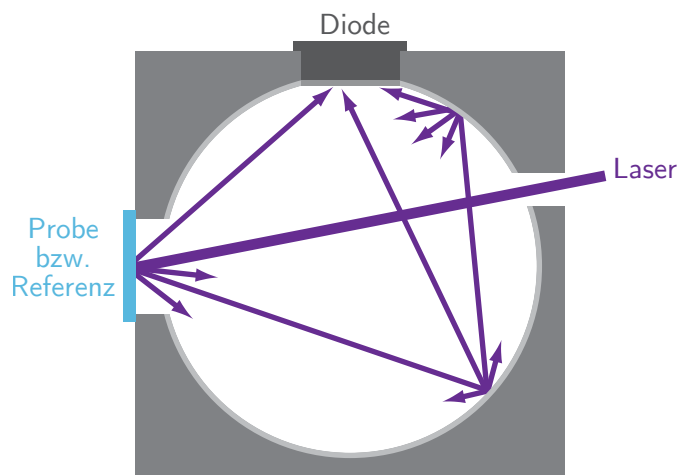


Abbildung 3.14: Funktionsprinzip der Ulbrichtkugel.

3.6.8 UV/Vis/NIR-(Mikroskop-)Spektroskopie

Die optischen Eigenschaften (Reflexion, Absorption, Transmission) lassen sich mithilfe der UV/Vis/NIR-Spektroskopie untersuchen. Dabei wird die Probe mit monochromatischem Licht bestrahlt. Je nach Spektrometer können Wellenlängen im ultravioletten (UV, 200-400 nm), sichtbaren (Vis, 400-750 nm) und nahen Infrarot-Bereich (NIR, 750-2500 nm) verwendet werden. Ein Monochromator selektiert die zur Messung ausgewählte Wellenlänge. Meist wird die Transmission gemessen, es sind aber auch Reflexionsmessungen möglich. Bei Transmissionsmessungen wird das Licht durch die Probe gestrahlt und dort absorbiert und/oder gestreut. Das transmittierte Licht wird vom Detektor erfasst. Bei Feststoffen wird das absorbierte Licht genutzt um Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband anzuregen, sogenannte Band-Band-Übergänge. Somit kann die UV/Vis-Spektroskopie genutzt werden, um die Bandlücke zu ermitteln. Die Transmission T lässt sich aus der Intensität des eingestrahlten Lichtes I_0 und des austretenden Lichtes I bestimmen.

$$T(\%) = \frac{I}{I_0} \cdot 100\% \quad (3.8)$$

UV/Vis/NIR-Transmissionsspektren von nativen und vollständig versinterten Proben wurden mittels eines UV/Vis-Spektrometers (*Lambda 950, Perkin Elmer*) im Wellenlängenbereich von 200-2500 nm aufgenommen. Die Schrittweite der Spektren betrug dabei 1 nm. Als Referenz diente der eingestrahlte Lichtstrahl.

Zusätzlich wurden Transmissions- und Reflexionsmessungen auf lokal strukturierten Bereichen mithilfe eines Mikroskop-Spektrometers* (*A.S. & Co. GmbH*) durchgeführt. Das Mikroskop-Spektrometer besteht aus einem konventionellen Auflicht-/Durchlichtmikroskop (*BX 50, Olympus*), das mit einer speziellen Blenden-/Shuttertechnik und einem Spektrometer (*MCS-c CCD, Zeiss*) ausgestattet worden ist. Das Mikroskop besitzt drei zusätzliche Rechteckblenden, zwei Leuchtfeldblenden (eine im Durchlicht, eine im Auflicht) und eine Messfeldblende vor dem

(*) Eine ausführliche Beschreibung der Methode ist in [263] zu finden.

3.6 Charakterisierungsmethoden

Detektor. Die Blenden konnten mit speziellen LEDs beleuchtet werden, so dass die Größe der Leuchtfeldblenden auf die zu untersuchende Probenfläche angepasst werden konnte. Die Größe der Messfeldblende wurde auf die Leuchtfeldblende abgestimmt. Über eine Lichtleitfaser wurde das Licht von einer Halogenlampe (12V, 100W) in das Mikroskop eingekoppelt, eine zweite Lichtleitfaser leitete das Licht in das Spektrometer. Mithilfe einer Kamera (μEye , IDS) konnten direkt Aufnahmen der gemessenen Strukturen angefertigt werden.

In der Transmission (Durchlicht) wurde gegen einen einfachen, unbeschichteten Objektträger als Referenz gemessen, in der Reflexion (Auflicht) gegen einen Aluminiumspiegel. Zur Fokussierung wurde ein Objektiv mit einer numerischen Apatur von 0.46 verwendet (*UMPlan-FI*, 20x/0.46, $\infty/0$, Olympus), so dass die Messfläche eine Größe von ca. $(80 \times 80) \mu\text{m}^2$ hatte. Die spektrale Auflösung betrug 0.8nm und der Wellenlängenbereich lag bei 220-950nm. Das Mikro-Spektrometer wurde mit der Software *Spectra Vision* (A.S. & Co. GmbH) gesteuert.

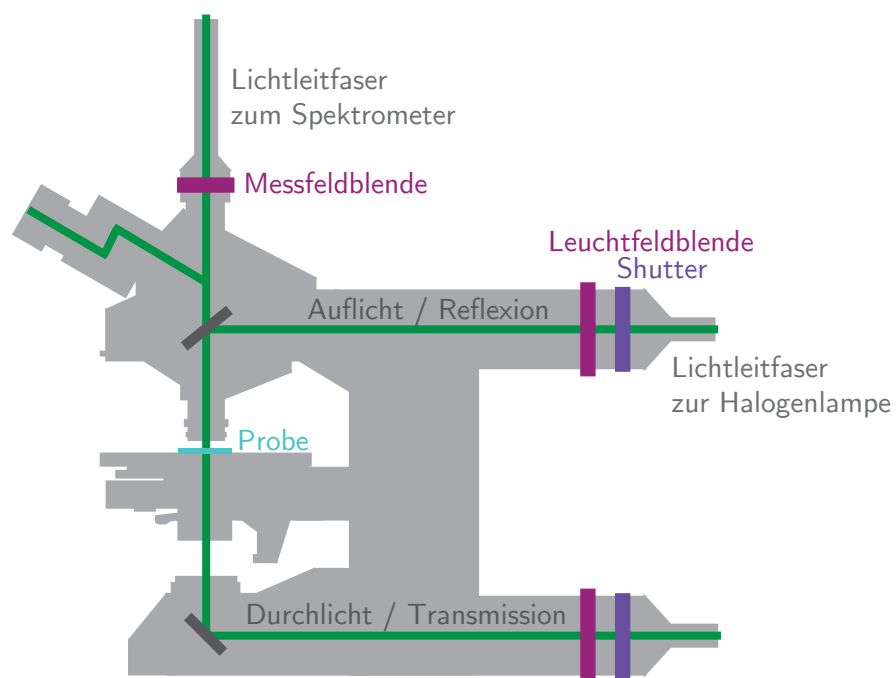


Abbildung 3.15: Schematischer Aufbau des Mikroskop-Spektrometers.

3.6.9 Flugzeitsekundärionenmassenspektrometrie

Die Flugzeitsekundärionenmassenspektrometrie (*Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry*, ToF-SIMS) ist ein Verfahren zur chemischen Charakterisierung von Oberflächen. Dabei wird die zu untersuchende Oberfläche mit einem gepulsten, hochenergetischen Primärionenstrahl beschossen. Dies führt zur Emission von Elektronen, Neutralteilchen und Sekundärionen. Mithilfe eines Massenanalysators werden die Sekundärionen analysiert. Bei dem Analysator handelt es sich um ein Flugzeitmassenspektrometer, in dem die erzeugten Sekundärionen auf eine einheitliche Energie beschleunigt werden. Die Zeit, die die Ionen für eine definierte Strecke benötigen, wird bestimmt. Anhand dieser Zeit lässt sich deren Masse bestimmen. Dadurch ist es möglich alle Ionen gleichzeitig zu erfassen, was schnelle Messungen ohne Einschränkungen des Messbereiches erlaubt. Zudem lassen sich mit dem ToF-SIMS auch kleinste Massenunterschiede bestimmen (z. B. Fe^+ (55.9349 u) und Si_2^+ (55.9539 u)) [264, 265]. Durch Abrastern der Oberfläche mit einem fokussierten Ionenstrahl lässt sich die chemische Verteilung orts aufgelöst darstellen (sogenannte *Maps*). Auch ein Tiefenprofil durch den Beschuss mit einem zweiten Ionenstrahl ist möglich, was gemeinsam mit den *Maps* eine 3D-Analyse erlaubt.

In dieser Arbeit wurde die ToF-SIMS verwendet, um die spezifische Oberfläche der nativen und gesinterten Nanopartikelschichten zu bestimmen. Dazu wurde eine lasergesinterte Probe mit dem Farbstoff N719 getränkt (vgl. Kapitel 3.5.3). Das Verhältnis von Titan aus den Nanopartikeln zu Ruthenium aus dem Farbstoff wurde bei der Firma *ION-TOF* in Münster mit dem Gerät *TOF.SIMS 5* bestimmt. Aus dem Verhältnis lassen sich Rückschlüsse auf das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen des porösen Materials ziehen. Für die Messung wurde ein Muster entworfen, bei dem 5 Blöcke mit verschiedenen Laserleistungen direkt nebeneinander lagen. Auf einer Fläche von $(500 \times 500) \mu\text{m}^2$, die um die Blöcke gelegt wurde, wurde die Messung mit einer Auflösung von (256×256) Messpunkten durchgeführt. Als Sekundärionen wurden Bi_1^+ mit einer Energie von 30 keV eingesetzt. Der Probenstrom betrug 2.45 pA. Während der Messung wurde über eine Fläche von $(1000 \times 1000) \mu\text{m}^2$ mit O_2^+ -Ionen der Energie 2 keV bei einem Probenstrom von 600 nA gesputtert, um Verunreinigungen zu entfernen und die Intensität bei der Datenerfassung zu erhöhen.

3.6.10 Strom-Spannungs-Messungen

Zur Charakterisierung von Solarzellen werden Strom-Spannungs-Kennlinien aufgenommen (siehe Abbildung 3.16). Dazu wird an die Solarzelle eine Spannung angelegt und der Strom gemessen. Da es sich bei einer Solarzelle im Prinzip um eine Diode handelt, steigt der Strom in Durchlassrichtung exponentiell an, während in Sperrrichtung nur ein sehr geringer Sperrstrom fließt, wenn im unbeleuchteten Zustand eine Spannung angelegt wird (Dunkelkennlinie). Wird die Solarzelle beleuchtet, fließt ein zusätzlicher Photostrom, wodurch die Kennlinie in den vierten Quadranten des Koordinatensystems verschoben wird (Hellkennlinie). Dies bedeutet, dass die Zelle elektrische Leistung nach außen abgibt [266]. Aus der Hellkennlinie lassen sich die wichtigsten Parameter zur Charakterisierung einer Solarzelle bestimmen: Leerlaufspannung (U_{OC} , *Open Circuit Voltage*), Kurzschlussstrom (I_{SC} , *Short Circuit Voltage*), Füllfaktor (FF) und Wirkungsgrad (η).

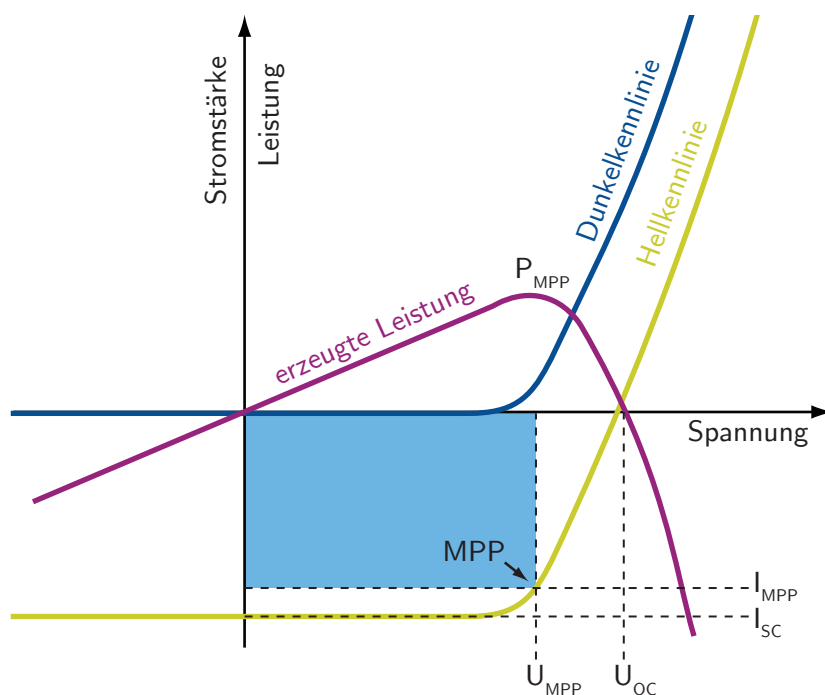


Abbildung 3.16: Strom-Spannungs-Kennlinie einer Solarzelle.

Experimentelles

Die Leerlaufspannung ergibt sich aus dem Schnittpunkt der Hellkennlinie mit der x-Achse. Sie ist der maximale Spannungsunterschied und tritt auf, wenn kein Strom durch die Zelle fließt. Der Kurzschlussstrom entspricht bei einer idealen Zelle dem gesamten in der Solarzelle durch Photonenanregung erzeugten Strom. Er ergibt sich aus dem Schnittpunkt der Hellkennlinie mit der y-Achse.

Zur Berechnung des Füllfaktors muss der *Maximum Power Point* (MPP), also der Punkt, an dem die Solarzelle die maximale Leistung abgibt, bestimmt werden. Die maximale Leistung ist durch das größte Rechteck gegeben, das sich in die Strom-Spannungs-Kennlinie einpassen lässt. Für den MPP gilt:

$$P_{MPP} = U_{MPP} \cdot I_{MPP} \quad (3.9)$$

Der Füllfaktor (FF) ist ein Maß für die Qualität der Solarzelle. Je größer der Füllfaktor ist, desto größer ist das Rechteck über der Hellkennlinie und desto idealer ist das Verhalten der Solarzelle. Er kann maximal den Wert 1 annehmen und liegt für Farbstoffsolarzellen in einer Größenordnung von 0.7 [267].

$$FF = \frac{U_{MPP} \cdot I_{MPP}}{U_{OC} \cdot I_{SC}} \quad (3.10)$$

Der Wirkungsgrad η gibt das Verhältnis aus maximal erzielbarer elektrischer Leistung P_{MPP} und einfallender Lichtleistung P_{Licht} an.

$$\eta = \frac{P_{MPP}}{P_{Licht}} = \frac{U_{MPP} \cdot I_{MPP}}{A_S \cdot I_{Licht}} \quad (3.11)$$

mit A_S = Fläche der Solarzelle, I_{Licht} = Intensität des Lichts.

Zur Messung der Kennlinien wurden die Solarzellen in einen speziellen Halter eingebaut, der mit Klemmkontakten versehen war. Die Spannung wurde mit einem Funktionsgenerator (33120A, Hewlett Packard) über einen Dreieck-Spannungsverlauf von -0.2 bis 0.8V mit einer Frequenz von 20mHz variiert. Für die Strommessung standen zwei Messgeräte zur Verfügung,

3.6 Charakterisierungsmethoden

die je nach Strombereich ausgewählt wurden. Für Ströme bis $1000\mu\text{A}$ wurde ein *Keithley 427 Current Amplifier*, für höhere Ströme ein *Keithley 177 Microvolt DMM* verwendet. Sowohl der Funktionsgenerator als auch die Strommessgeräte waren an ein Oszilloskop (*TDS 1001B, Tektronix*) angeschlossen, das die Daten aufgezeichnet und über einen PC ausgegeben hat. Für die Messungen der Dunkelkennlinien wurden die Solarzellen mit dem Halter in einer lichtdichten Box positioniert. Die Hellkennlinien wurden gemessen, indem durch eine Öffnung in der Box das Licht einer Xenon-Gasentladungslampe (*67005, Newport*), die mit 45 W betrieben wurde, direkt auf die Solarzelle gestrahlt wurde. Ein Filter (*Air Mass Filter, 81094, Newport*) simulierte das Sonnenspektrum (AM1.5). Der Abstand zur Solarzelle wurde so eingestellt, dass die Lichtintensität bei 100mW cm^{-2} lag.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Strukturierung von Titandioxid-Nanopartikelschichten

In diesem Kapitel wird die Laserbearbeitung von dünnen Schichten aus TiO_2 -Nanopartikeln vorgestellt. Es wird die Veränderung der nanoporösen Schicht hinsichtlich Teilchengröße, Porosität, Kristallstruktur und chemischer Zusammensetzung durch die Laserbearbeitung mit einem UV-Laser analysiert. Zunächst wird die native, unbehandelte Schicht charakterisiert, anschließend wird der Einfluss der Laserparameter bei der Strukturierung untersucht.

4.1.1 Charakterisierung der nativen Titandioxid-Nanopartikelschicht

Für die Laserbearbeitung ist eine geschlossene, homogene Nanopartikelschicht notwendig, damit an jeder Position der Probe gleiche Schichtdicken vorliegen. Zur Herstellung dieser Schichten wurde eine Nanopartikel-Dispersion auf einem Glaträger aufgetragen. Dabei wurde sowohl die Herstellung der Dispersion als auch die Beschichtungsmethode variiert. Ziel war es, eine homogene Schicht herzustellen, deren Dicke für verschiedene Anwendungen angepasst werden kann.

Bei der Herstellung der Dispersion bestand die Schwierigkeit darin, eine stabile Dispersion ohne Agglomerate zu erhalten. Zudem war der TiO_2 -Anteil mit 10Gew.% verhältnismäßig hoch, was das Dispergieren erschwerte. Zur Herstellung der Dispersion standen verschiedene Dispersionsmittel zur Verfügung. So wurde die Verwendung von Alkoholen, Wasser, Wasser/Gelatine, Wasser/PEG und Essigsäure untersucht. In Wasser, Wasser/Gelatine und Wasser/PEG bildeten sich große Agglomerate, die auch nach mehrstündigem Rühren und einer mehrstündigen Behandlung im Ultraschallbad nicht aufgebrochen werden konnten.

Ergebnisse und Diskussion

Ebenso ließ sich keine stabile Dispersion mit Essigsäure herstellen. Die besten Ergebnisse ergaben sich beim Dispergieren in Ethanol und *tert*-Butanol. *Tert*-Butanol hat im Vergleich zu Ethanol den Vorteil, dass es durch den hohen Schmelzpunkt ($T_m = 299\text{ K}$) leicht viskos ist und durch den niedrigeren Dampfdruck (41.2 hPa bei 293 K) selbst bei mehrstündiger Behandlung im Ultraschallbad langsamer verdampft als Ethanol (58 hPa bei 293 K). Als bester Kompromiss wurde eine zyklische Behandlung mit 30 min Dispergieren und 15 min Pause gefunden. Die gesamte, effektive Dispergierzeit betrug mindestens zwei Stunden. Eine längere Behandlung führte dazu, dass das Dispersionsmittel stark verdampfte. Dadurch änderte sich die Konzentration des Titandioxids und es bildeten sich Agglomerate. Durch die 15 minütige Pause konnte das Dispersionsmittel abkühlen. Eine kürzere Behandlung im Ultraschallbad konnte nicht genügend Agglomerate aufbrechen.

Mit der so hergestellten Nanopartikel-Dispersion wurden gereinigte Glassubstrate beschichtet. Dabei wurden verschiedene Beschichtungsmethoden untersucht. Beim *Spin Coating* wurde die Dispersion auf das rotierende Glassubstrat aufgetropft. Dabei verdampfte das Dispersionsmittel und die Nanopartikel blieben auf dem Substrat zurück. Je nach Geschwindigkeit änderte sich die Morphologie der Schicht. Geringe Umdrehungszahlen ($< 2000\text{ U min}^{-1}$) führten zu ungleichmäßigen Schichten, hohe Umdrehungszahlen ($> 3500\text{ U min}^{-1}$) zu sehr dünnen Schichten. Die besten Ergebnisse wurden bei 3000 U min^{-1} und 1 min *Spin Coating* erzielt. Neben dem *Spin Coating* wurden auch Aufstreichen und Eintrocknen als Beschichtungsmethoden getestet. Beim Aufstreichen ließen sich dickere Schichten herstellen als beim *Spin Coating*, allerdings wiesen die Schichten anschließend Trocknungsrisse auf. Zum Eintrocknen wurde das Substrat mit der Dispersion überschichtet, die anschließend an der Luft trocknete. Dies führte zu sehr dicken, unregelmäßigen Schichten, die ebenfalls Trocknungsrisse aufwiesen.

Mit *tert*-Butanol ließen sich durch *Spin Coating* dickere Schichten herstellen als mit Ethanol. Die Dicke einer Schicht aus einer Ethanol-Dispersion lag zwischen 200 und 500 nm. Durch Verwendung von Dispersionen mit *tert*-Butanol ließen sich 500 bis 750 nm dicke Schichten herstellen.

4.1 Strukturierung von Titandioxid-Nanopartikelschichten

Morphologie

Die Nanopartikelschichten für die weiteren Experimente wurden aus einer Dispersion der Nanopartikel in Ethanol oder *tert*-Butanol durch *Spin Coating* bei 3000 U min^{-1} und 1 min Beschichtungszeit hergestellt. Wenn im Folgenden nicht anders angegeben, wurden die Proben mit einer Ethanol-Dispersion hergestellt. Die so hergestellten Schichten wurden zunächst auf ihre Morphologie und Schichtdicke untersucht.

Dünne Schichten aus TiO_2 -Nanopartikeln auf einem Glaträger sind nahezu durchsichtig und changieren in Regenbogenfarben, wenn sie von der Seite betrachtet werden. In Abbildung 4.1 (a) ist eine Fotografie einer Probe auf einem Ausdruck des NETZ-Logos* dargestellt. Die unter der Probe liegende Schrift ist gut zu lesen, was den transparenten Charakter der Proben verdeutlicht. Die Lichtmikroskop-Aufnahme in Abbildung 4.1 (b) zeigt eine gleichmäßige Schicht. Dies ist durch die relativ gleichmäßige Farbe zu erkennen. Ungleichmäßige Schichten erscheinen im Lichtmikroskop bunt. Allerdings sind in der Schicht einige Agglomerate vorhanden. Die Agglomerate sind als dunkle Punkte erkennbar. Sie ließen sich bei der Herstellung nicht verhindern. Im REM sind die einzelnen Nanopartikel mit einer Größe von 8-10 nm trotz der ca. 5 nm dicken, aufgesputterten Schicht aus Au/Pd gut zu erkennen (Abbildung 4.1 (c)). Die aufgesputterte Schicht ist notwendig, um die Leitfähigkeit der Probe zu erhöhen und somit Aufladungseffekte zu verhindern.

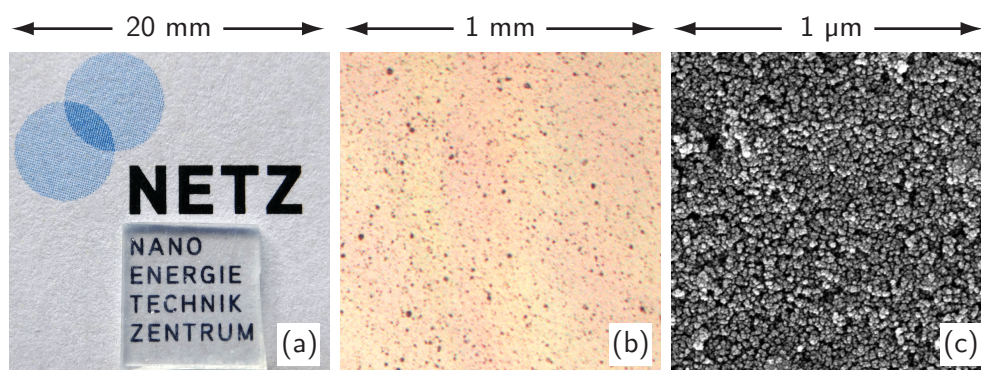


Abbildung 4.1: TiO_2 -Nanopartikelschicht auf Glas, Fotografie (a), Lichtmikroskop- (b) und REM-Aufnahme (c).

(*) NETZ - NanoEnergieTechnikZentrum, Universität Duisburg-Essen, Carl-Benz-Str. 199, 47057 Duisburg.

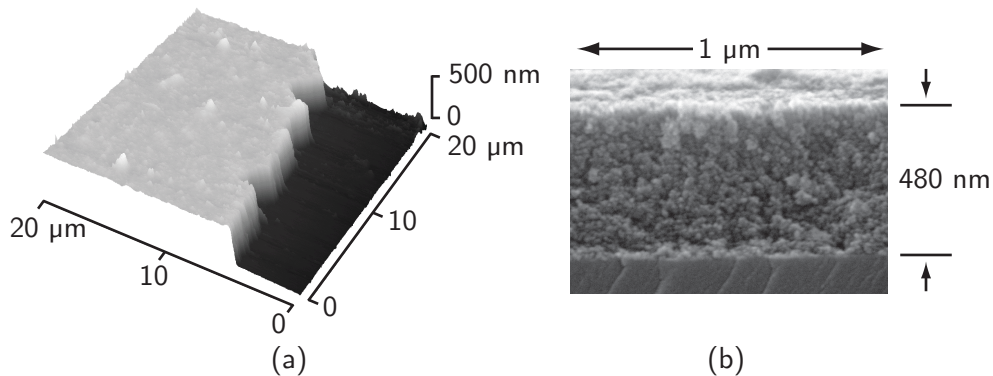


Abbildung 4.2: Schichtdickenbestimmung mithilfe von AFM- (a) und Querschnitt-REM-Aufnahmen (b).

Die Schichtdicke wurde mithilfe eines AFMs und im REM ermittelt. Für die Schichtdickenbestimmung mittels AFM wurde in der Nanopartikelschicht ein Kratzer erzeugt, ohne das Substrat zu beschädigen. Über diesen Kratzer wurde gescannt. Die Höhendifferenz zwischen Nanopartikelschicht und Substrat entspricht der Schichtdicke. Im REM wurden Bruchkanten der Proben untersucht. Neben der Schichtdicke können hier auch Informationen über die Morphologie innerhalb der Schicht erhalten werden. Abbildung 4.2 (a) zeigt eine AFM-Aufnahme einer Probe mit einer Schichtdicke von 500 nm. In der Querschnitt-REM-Aufnahme einer anderen Position der gleichen Probe (Abbildung 4.2 (b)) ist erkennbar, dass die 480 nm dicke Schicht in sich homogen ist.

Optische Eigenschaften

Der transparente Charakter der Nanopartikelschicht lässt darauf schließen, dass sichtbares Licht fast vollständig durchgelassen wird. Für die Laserbearbeitung ist es jedoch notwendig, dass ein Großteil des Lichtes in den Nanopartikeln absorbiert wird. Um zu ermitteln, welcher Anteil des Lichtes absorbiert wird, wurde die Transmission über einen Wellenlängenbereich von 200 bis 1000 nm gemessen. Abbildung 4.3 zeigt die Transmissionsspektren von einem unbeschichteten Glassubstrat und einem Glassubstrat, das mit TiO_2 -Nanopartikeln beschichtet ist. Das unbeschichtete Glassubstrat hat eine höhere Transmission als das mit Nanopartikeln beschichtete. Sie liegt im Wellenlängenbereich von 1000 bis 360 nm bei 88 bis 90 %. Unterhalb von 360 nm nimmt die Transmission stark ab. Von 200 bis 290 nm wird kein Licht hindurch

4.1 Strukturierung von Titandioxid-Nanopartikelschichten

gelassen, die Transmission liegt bei 0 %. Der Verlauf der Transmission des mit TiO_2 -Nanopartikeln beschichteten Glassubstrates weicht davon ab. Die Transmission bei einer Wellenlänge von 1000 nm beträgt 82 %. Bis zu 600 nm bleibt die Transmission annähernd konstant. Unterhalb von 600 nm nimmt die Transmission zunächst leicht ab und erreicht bei 390 nm einen Wert von 65 %. Von 390 bis 315 nm fällt die Transmission stark ab, so dass sie unterhalb von 315 nm bei 0 % liegt.

Um die Absorption des Laserlichtes zu bestimmen, wurden Reflexions- und Transmissionsmessungen von beschichteten und unbeschichteten Substraten bei den beiden Laserwellenlängen 355 und 532 nm durchgeführt. Aus den gemessenen Werten wurde nach folgender Gleichung die Absorption berechnet:

$$A = 100\% - T - R \quad (4.1)$$

In Tabelle 4.1 sind die Werte für Reflexion, Transmission und Absorption von unbeschichtetem Glas und der nativen Nanopartikelschicht auf Glas aufgeführt. Es ist zu erkennen, dass die Reflexion bei beiden Wellenlängen sowohl vom beschichteten als auch vom unbeschichteten Glas annähernd gleich ist. Auch die Transmission des unbehandelten Glases unterscheidet sich bei beiden Wellenlängen nur um 4 %. Eine große Differenz ist in der Transmission der Nanopartikelschicht zu erkennen. Die Schicht ist für Laserlicht mit einer Wellenlänge von 532 nm näherungsweise transparent, was durch die Transmission von 85 % widerspiegelt wird.

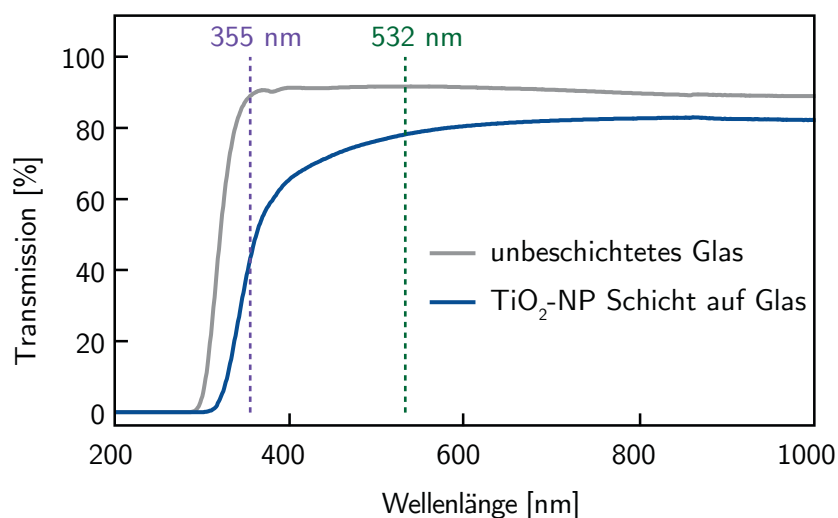


Abbildung 4.3: Transmissionsspektren von unbeschichtetem Glas (grau) und der nativen TiO_2 -Nanopartikelschicht auf Glas (blau).

Ergebnisse und Diskussion

Für Laserstrahlung mit einer Wellenlänge von 355 nm ist die Transmission deutlich kleiner, es werden nur knapp 50 % durchgelassen. Die berechnete Absorption der Nanopartikelschicht ist daher bei 355 nm mit 48.2 % deutlich größer als bei 532 nm mit 11 %. Die Absorption des Glases ist mit 3.1 % bzw. 0.5 % bei beiden Wellenlängen vernachlässigbar klein. Somit wird das UV-Licht fast ausschließlich von den Nanopartikeln absorbiert.

Tabelle 4.1: Reflexion, Transmission und Absorption von unbeschichtetem Glas und der nativen TiO₂-Nanopartikelschicht auf Glas.

	$\lambda = 355 \text{ nm}$		$\lambda = 532 \text{ nm}$	
	unbeschichtetes Glas	NP-Schicht auf Glas	unbeschichtetes Glas	NP-Schicht auf Glas
Reflexion	7.9 %	4.8 %	6.5 %	4.0 %
Transmission	89 %	47 %	93 %	85 %
Absorption	3.1 %	48.2 %	0.5 %	11 %

Kristallstruktur

Titandioxid kann in verschiedenen Kristallstrukturen vorliegen (vgl. Kapitel 2.2.1). In Abhängigkeit von den Bedingungen ist die Umwandlung einer Kristallstruktur in eine andere möglich. Um den Einfluss der Laserparameter auf die Umwandlung zu untersuchen, ist es notwendig den Anteil der verschiedenen Kristallstrukturen in der nativen Nanopartikelschicht zu bestimmen. Für eine qualitative Untersuchung wurde die Raman-Spektroskopie verwendet. Anatas und Rutil haben verschiedene Banden im Raman-Spektrum [259]. Somit können mithilfe der Raman-Spektroskopie Aussagen getroffen werden, ob Rutil und/oder Anatas vorliegt. Abbildung 4.4 zeigt das Raman-Spektrum der nativen TiO₂-Schicht. In dem Spektrum sind sowohl Banden von Rutil als auch von Anatas zu sehen. Die Banden von Anatas haben eine höhere Intensität als die von Rutil, was auf einen höheren Anatas-Anteil hindeutet. Tabelle 4.2 gibt die Zuordnung der jeweiligen Banden mit den entsprechenden Phononen (Schwingungszuständen) wieder. Beim Vergleich mit Literaturwerten für Anatas und Rutil fällt auf, dass die gemessenen Peak-Positionen eine höhere Frequenz aufweisen als die Literaturwerten.

4.1 Strukturierung von Titandioxid-Nanopartikelschichten

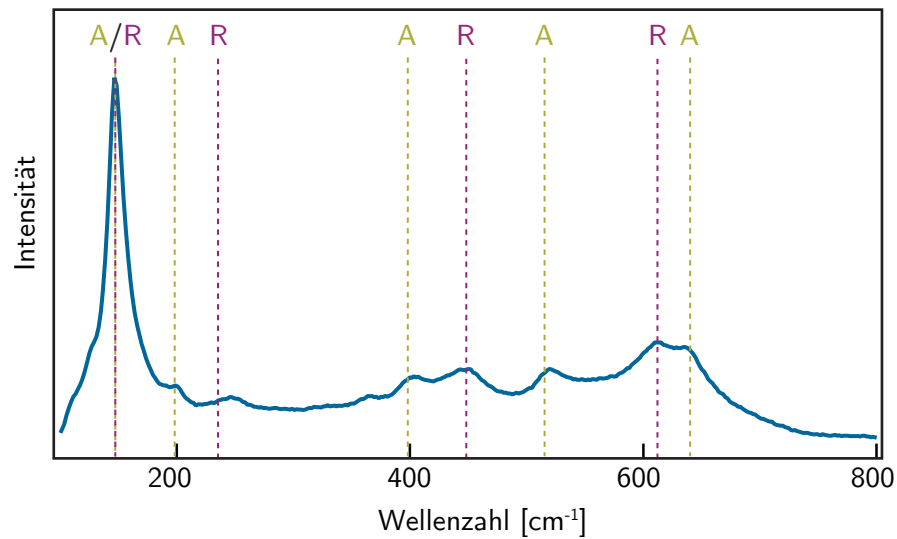


Abbildung 4.4: Raman-Spektrum der nativen TiO_2 -Nanopartikelschicht. A steht für Anatas, R für Rutil.

Diese Blauverschiebung kann auf die kleine Partikelgröße zurückgeführt werden. Haro-Poniatowski et al. haben beispielsweise eine starke Blauverschiebung bis zu 12 cm^{-1} von 59 nm großen Nanopartikeln im Vergleich zu einem Anatas-Einkristall gefunden [268]. Je kleiner die Partikel sind, desto größer ist ihre Bandlücke [269] (vgl. Kapitel 2.2.2). Die Energie der Phononen nimmt mit der Größe der Bandlücke zu, wodurch die Raman-Banden zu höheren Frequenzen verschoben werden [270].

Tabelle 4.2: Gemessene Positionen der Raman-Banden von Anatas und Rutil sowie deren Zuordnung. In Klammern ist der Literaturwert für die entsprechenden Einkristalle angegeben.

Anatas [271]		Rutil [272]	
Wellenzahl [cm^{-1}]	Zuordnung	Wellenzahl [cm^{-1}]	Zuordnung
146 (144)	E_g	146 (143)	B_{1g}
199 (197)	E_g	247 (235)	Kombination
403 (399)	B_{1g}	450 (447)	E_g
519 (519)	A_{1g}, B_{1g}	610 (612)	A_{1g}
635 (639)	E_g		

Ergebnisse und Diskussion

Für eine Bestimmung der Phasenanteile wurde die Röntgenbeugung verwendet. Sie ermöglicht auch die Bestimmung der Kristallitgrößen sowie der Gitterkonstanten. Zur Bestimmung der Phasenanteile wurden die Gitterkonstanten, die aus dem Diffraktogramm entnommen wurden, mit Datenbanken (ICDD-Nr. 021-1272 für Anatas und ICDD-Nr. 021-1276 für Rutil) verglichen. Mithilfe der Rietveld-Verfeinerung wurde die Kristallitgröße bestimmt.*

Abbildung 4.5 zeigt das Diffraktogramm der nativen Nanopartikelschicht. Es sind Peaks von Anatas und Rutil zu erkennen, allerdings ist es zum Teil schwierig die Peaks zu identifizieren, da bei abnehmender Partikelgröße eine Verbreiterung der Peaks auftritt. Zudem ist die Schicht mit $0.5\mu\text{m}$ sehr dünn. Trotz streifenden Einfalls werden die Röntgenstrahlen nur mäßig von den Partikeln abgeschwächt, so dass sie ebenfalls ins Glassubstrat eindringen. Das Glas führt zu einem breiten Peak im Bereich von 15 bis 40° . Dieser sogenannte *Halo-Peak* kommt dadurch zustande, dass bei amorphen Glas kein definierter Beugungswinkel vorliegt. Innerhalb amorpher Körper ist eine quasi-kontinuierliche Beugungsbedingung erfüllt.

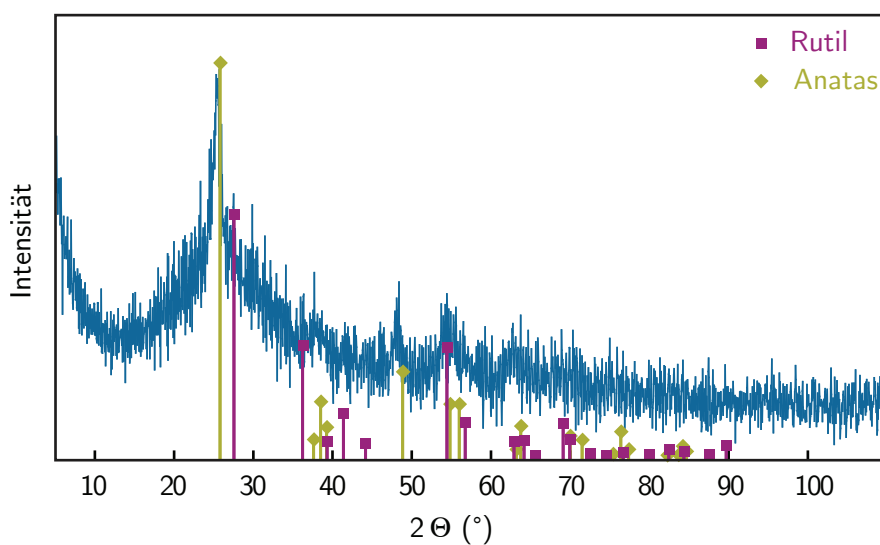


Abbildung 4.5: Diffraktogramm der nativen TiO_2 -Nanopartikelschicht.

(*) Die XRD-Messung und Rietveld-Analyse wurde von Herrn Dr. Prymak, Institut für Anorganische Chemie, Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

4.1 Strukturierung von Titandioxid-Nanopartikelschichten

In Tabelle 4.3 sind Phasenanteile, Gitterkonstanten, Kristallitgrößen und Dichte der nativen Nanopartikelschicht aufgeführt. Anhand der Daten ist zu erkennen, dass in der native Nanopartikelschicht mit 89 % der Anatas-Anteil deutlich höher ist als der Rutil-Anteil mit 11 %. Die Gitterkonstanten stimmen gut mit den Literaturdaten überein. Lediglich die Dichte ist sowohl bei Anatas als auch bei Rutil geringfügig niedriger. Die Kristallitgröße von Anatas entspricht annähernd der Größe der Nanopartikel. Die Kristallite in der Rutil-Phase sind ungefähr viermal größer als die Kristallite von Anatas.

Tabelle 4.3: Phasenanteile, Gitterkonstanten, Kristallitgrößen und Dichten der nativen Schicht. In Klammern stehen die Literaturwerte [83, 87].

	Anteil [Gew.%]	a [Å]	c [Å]	Kristallitgröße [nm]	Dichte [g cm^{-3}]
Anatas	89	3.782 (3.785)	9.52 (9.514)	9	3.9 (3.79)
Rutil	11	4.601 (4.5929)	2.949 (2.9591)	37	4.25 (4.13)

4.1.2 Charakterisierung von Punktstrukturen

Die native TiO_2 -Nanopartikelschicht wurde mit einem cw-UV-Laser ($\lambda = 355 \text{ nm}$) bearbeitet. Je nach verwendetem Objektiv lag der $1/e$ -Spotdurchmesser ($d_{1/e}$) im Fokus bei $0.6 \mu\text{m}$ ($\text{NA} = 0.6$) bzw. $1.7 \mu\text{m}$ ($\text{NA} = 0.25$). Es wurden verschiedene Strukturen erzeugt, bei denen unterschiedliche Laserparameter variiert wurden. Die Laserleistungen (P) lagen im Bereich von 5 bis 100 mW . Bei der Erzeugung von Linienmustern wurde die Schreibgeschwindigkeit (v) von 0.1 bis 15 mm s^{-1} variiert, bei der Erzeugung von Punktmustern die Pulslänge (τ) von $5 \mu\text{s}$ bis 5 ms . Neben Linien- und Punktmustern wurden auch Flächen mit Größen von $(0.3 \times 0.3) \text{ mm}^2$ bis zu $(1 \times 1) \text{ cm}^2$ hergestellt, indem Linien mit unterschiedlichen Abständen (d_{Linie}) im Bereich von 0.5 bis $5 \mu\text{m}$ geschrieben wurden. Abbildung 4.6 zeigt die Lichtmikroskop-Aufnahme eines Musters, das die betrachteten Parameter für Linien- und Punktstrukturen abdeckt.

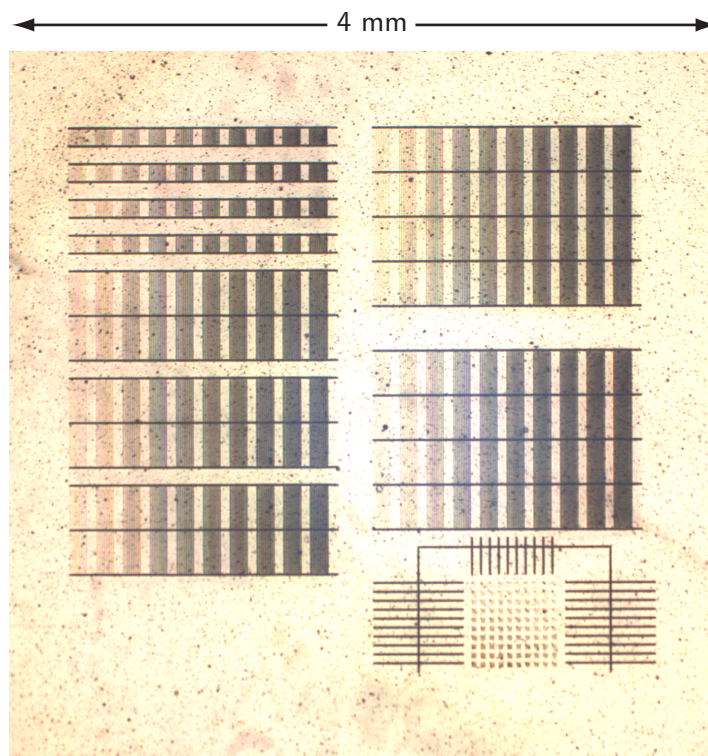


Abbildung 4.6: Übersicht einer strukturierten Probe mit Punkt- und Linienmustern. Die Linien haben aufgrund von unterschiedlichen Schreibgeschwindigkeiten verschiedene Längen. Die verwendeten Parameter bei der Strukturierung waren: $P = 5\text{--}50 \text{ mW}$, $v = 0.1\text{--}10 \text{ mm s}^{-1}$, $a = 150 \text{ mm s}^{-2}$, $\tau = 5 \mu\text{s}\text{--}5 \text{ ms}$, $d_{1/e} = 0.6 \mu\text{m}$.

Morphologie

Zur Erzeugung der Punktstrukturen wurden vordefinierte Positionen auf der Probe angesteuert und Einzelpulse mit dem AOM generiert. Die Bestrahlung mit dem Laser hat ein lokales Aufheizen der Nanopartikel zur Folge. Bei den Punktstrukturen ist die Aufheizzeit durch die Pulslänge genau definiert, da die Anstiegszeiten des Pulses durch die hohe Schaltgeschwindigkeit des AOMs mit 110 ns im Vergleich zu der Pulslänge vernachlässigbar klein sind.

Die Charakterisierung der erzeugten Strukturen erfolgte mithilfe der Licht- und der Rasterelektronenmikroskopie. Abbildung 4.7 (a) zeigt die Lichtmikroskop-Aufnahme eines Punktmusters. Die Laserleistung nimmt von oben nach unten von 5 bis 50 mW in 5 mW Schritten zu und die Pulslänge nimmt von links nach rechts von 5 ms bis 5 μ s ab. Es ist zu erkennen, dass die Strukturen bei hoher Leistung und langer Pulslänge klarer abgegrenzt sind. Abbildung 4.7 (b) zeigt die REM-Aufnahme eines ausgewählten Punktes. Der laserbearbeitete Bereich hebt sich von der nativen Schicht ab, da die Aggregate dort größer sind. Im Inneren des Punktes ist ein Bereich zu erkennen, in dem die Aggregate fast vollständig zusammengeschmolzen sind. Hier war die Laserintensität am höchsten. Dieser Bereich ist in Abbildung 4.7 (c) vergrößert dargestellt.

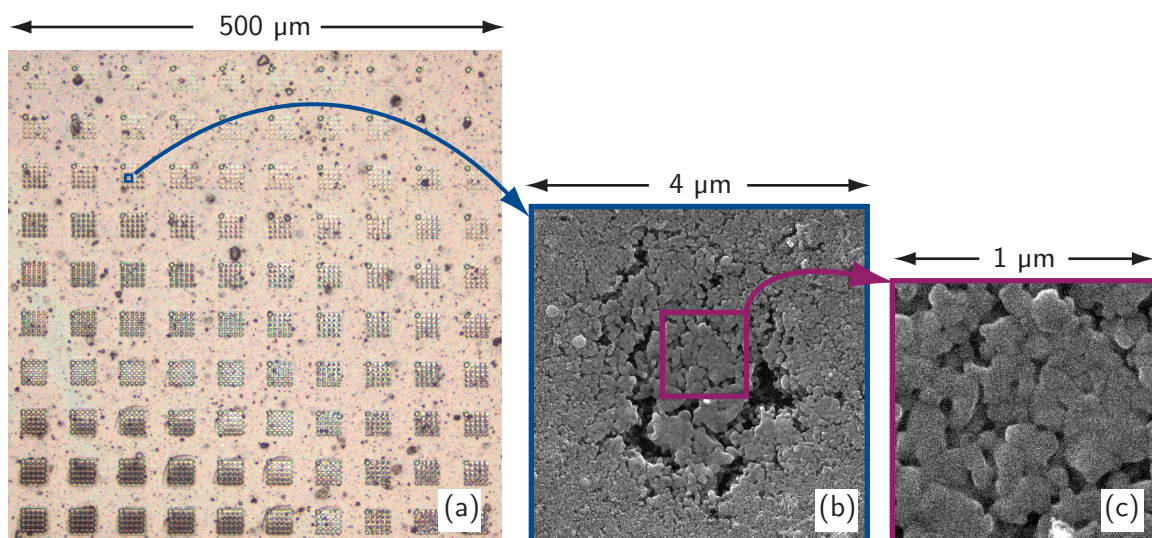


Abbildung 4.7: Vergleich zwischen Lichtmikroskopie (a) und REM (b). Die verwendeten Parameter bei der Strukturierung waren: $P=5-50\text{ mW}$, $\tau=5\mu\text{s}-5\text{ ms}$, $d_{1/e}=0.6\mu\text{m}$ (a) und $P=15\text{ mW}$, $\tau=1\text{ ms}$, $d_{1/e}=1.7\mu\text{m}$ (b, c).

Ergebnisse und Diskussion

Das lokale Aufheizen der Nanopartikel führt zu einem Sinterprozess, bei dem die einzelnen Partikel zunächst miteinander zu Aggregaten versintern. Ist die Laserintensität groß genug, kommt es zum kompletten Verschmelzen der Aggregate. Beides kann durch einen einzigen Laserpuls erreicht werden. Im Folgenden wird zunächst die Größe und Form der erzeugten Strukturen, anschließend die Aggregatgröße innerhalb der Struktur diskutiert.

Bei der Betrachtung der erzeugten Punkte im Lichtmikroskop fallen zwei Arten von Strukturen auf. Es existieren helle, geschlossene Punkte (Abbildung 4.8 (a)) und ringförmige Strukturen (Abbildung 4.8 (b)). Die geschlossenen Punkte treten fast ausschließlich bei niedrigen Leistungen auf, die ringförmigen Strukturen bei höheren Leistungen.

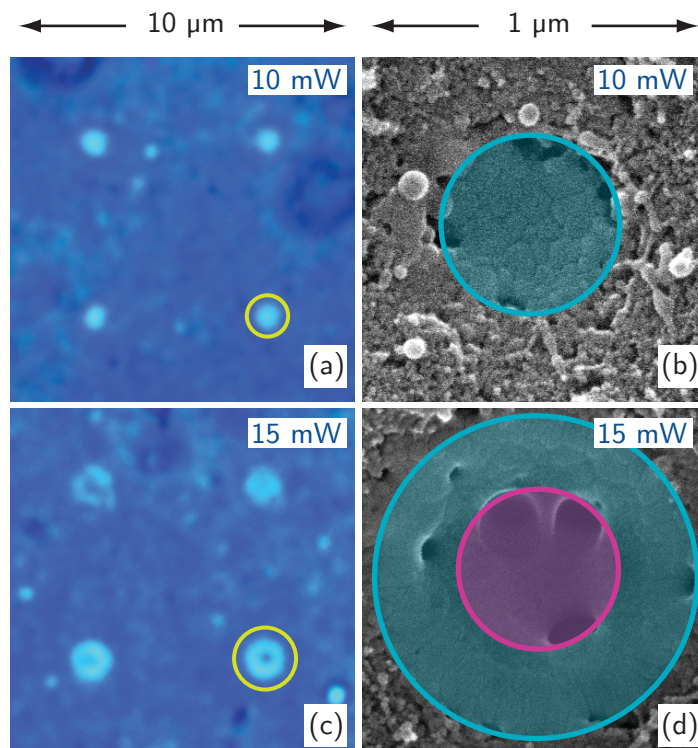


Abbildung 4.8: Vergleich der beiden unterschiedlichen Punktformen. Obere Reihe: geschlossene Struktur, untere Reihe: ringförmige Struktur. (a) und (c) zeigen Lichtmikroskop-, (b) und (d) REM-Aufnahmen. In Abbildung (b) und (d) sind die beiden Bereiche farblich gekennzeichnet. Die verwendeten Parameter bei der Strukturierung waren: $\tau=0.5$, $d_{1/e}=0.6\mu m$, $P=10mW$ (a, b) und $P=15mW$ (c, d).

4.1 Strukturierung von Titandioxid-Nanopartikelschichten

Für eine genauere Untersuchung der Strukturen reicht die Vergrößerung des Lichtmikroskops nicht aus. Durch den Vergleich mit REM-Aufnahmen (Abbildung 4.8 (b) und (d)), ist zu erkennen, dass die geschlossenen Punkte im Inneren noch eine Feinstruktur besitzen (blauer Bereich in Abbildung 4.8 (b)). Dort sind noch einzelne Aggregate zu unterscheiden. Bei den ringförmigen Strukturen sind die Partikel im Inneren komplett zusammengeschmolzen und es haben sich teilweise größere Poren bzw. Löcher gebildet (roter Bereich in Abbildung 4.8 (d)). Um diese Fläche gibt es ebenfalls einen Bereich, in dem noch einzelne Aggregate zu erkennen sind (blaue Fläche in Abbildung 4.8 (d)). Die gesinterten Bereiche reflektieren das eingestrahelte Licht bei der Aufricht-Mikroskopie stärker als die Nanopartikel und erscheinen daher heller. Die Fläche im Inneren der ringförmigen Struktur ist stärker kompaktiert und liegt tiefer als die äußeren Bereiche. Dies wurde durch AFM-Aufnahmen bestätigt (vgl. Abbildung 4.10). Außerdem weisen sie größere Poren auf. Aus diesem Grund reflektieren sie das Licht weniger stark und erscheinen in der Lichtmikroskop-Aufnahme dunkler.

Anhand von Abbildung 4.8 ist ebenfalls zu erkennen, dass sich die Größe und Form der Strukturen in Abhängigkeit von der Laserleistung ändert. Abbildung 4.9 zeigt die REM-Aufnahmen von vier Strukturen, die bei einer Pulslänge von 0.5 ms und Laserleistungen von 10, 20, 30 und 40 mW erzeugt wurden. Die Durchmesser werden optisch anhand des Übergangs von veränderter Aggregat-Größe zur Ausgangsgröße bestimmt. Bei einer Leistung von 10 mW ist eine annähernd punktförmige Struktur mit einem Durchmesser von $0.8\mu\text{m}$ zu erkennen. Im Inneren der Struktur sind die Aggregate fast vollständig zusammengeschmolzen, es ist nur eine Feinstruktur zu erkennen. Außerhalb dieses Bereiches ($d=0.6\mu\text{m}$) ist ein schmaler, ringförmiger Bereich sichtbar, in dem die Aggregate größer geworden sind. Mit steigender Leistung werden die Strukturen größer, bei 20 mW beträgt der Durchmesser $1.2\mu\text{m}$, bei 30 mW $1.6\mu\text{m}$. Die Struktur, die mit einer Leistung von 40 mW erzeugt wurde, ist in Abbildung 4.9 (c) nicht vollständig dargestellt. Ihr Durchmesser beträgt $4.1\mu\text{m}$. Auffällig bei dieser Leistung sind viele kugelförmige Aggregate mit einer Größe von ca. $0.15\mu\text{m}$, die bei niedrigeren Leistungen nicht auftreten.

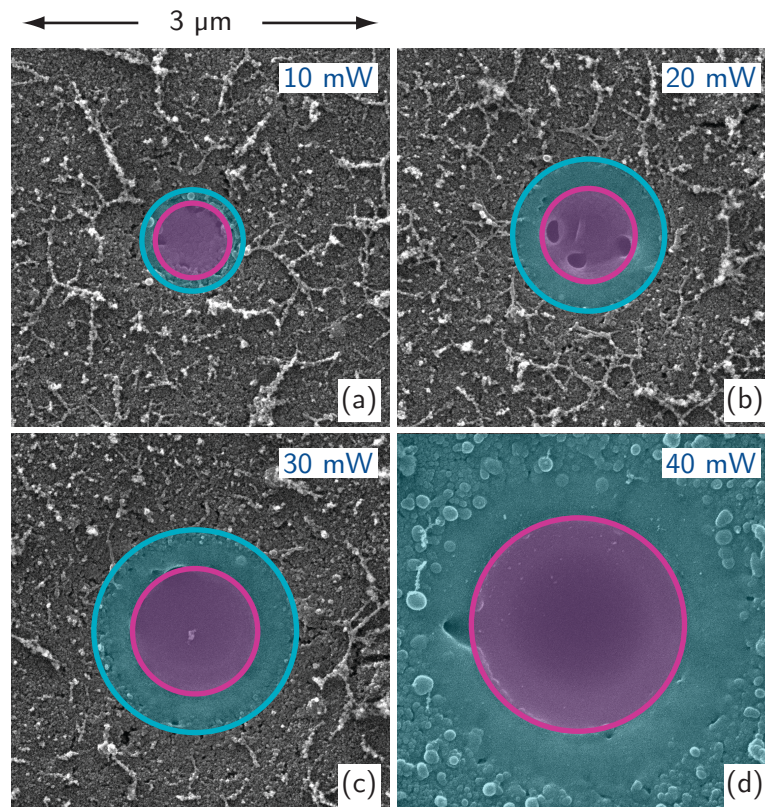


Abbildung 4.9: REM-Aufnahmen von laserstrukturierten Punkten bei gleicher Pulslänge und verschiedenen Leistungen. Die verwendeten Parameter bei der Strukturierung waren: $\tau = 0.5 \text{ ms}$, $d_{1/e} = 0.6 \mu\text{m}$, $P = 10 \text{ mW}$ (a), $P = 20 \text{ mW}$ (b), $P = 30 \text{ mW}$ (c) und $P = 40 \text{ mW}$ (d).

Im Zentrum von Strukturen, die mit einer Laserleistung von mindestens 20 mW hergestellt wurden, zeigt sich eine glatte Fläche. Hier sind die Aggregate vollständig versintert. Auch die Größe dieser Fläche steigt mit zunehmender Laserleistung. Bei der Struktur, die mit 20 mW erzeugt wurde, ist der Durchmesser der Fläche $0.8 \mu\text{m}$ groß, bei 30 mW $1.0 \mu\text{m}$ und bei 40 mW $1.7 \mu\text{m}$. AFM-Untersuchungen zeigen, dass diese Bereiche deutlich abgesenkt bzw. kompaktiert sind. Sie liegen im Bezug zur Oberfläche tiefer als die native Schicht. Abbildung 4.10 zeigt eine AFM-Aufnahme von 5×5 Punkten, die mit einer Laserleistung von 50 mW und einer Pulslänge von 5 ms strukturiert wurden. Der Abstand der Punkte beträgt $5 \mu\text{m}$. Die Punkte gehen ineinander über. In der Mitte sind sie um 550 nm gegenüber der nativen Schicht abgesenkt.

Somit lassen sich ab einer Leistung von 10 mW drei verschiedene Bereiche unterscheiden: Im äußeren Ring sind die Partikel versintert, im mittleren Ring befindet sich eine annähernd

4.1 Strukturierung von Titandioxid-Nanopartikelschichten

zusammengeschmolzene Fläche, in der einzelne Körner zu erkennen sind und im Inneren eine kompaktierte, glatte Fläche.

Neben der Laserleistung wurde auch die Pulslänge variiert. Hier zeigt sich ebenfalls eine Größenabhängigkeit der erzeugten Strukturen. Der Durchmesser der Strukturen steigt mit der Pulslänge, allerdings ist hier die Änderung nicht so stark ausgeprägt. Abbildung 4.11 zeigt vier Strukturen, die mit einer Leistung von 20mW und Pulslängen von 5 μ s bis 5 ms strukturiert wurden. Der Durchmesser der Strukturen variiert von 0.9 μ m bei 5 μ s bis 1.8 μ m bei 5 ms. Auch die drei verschiedenen Bereiche sind bei den hier verwendeten Pulslängen und einer Laserleistung von 20mW zu erkennen.

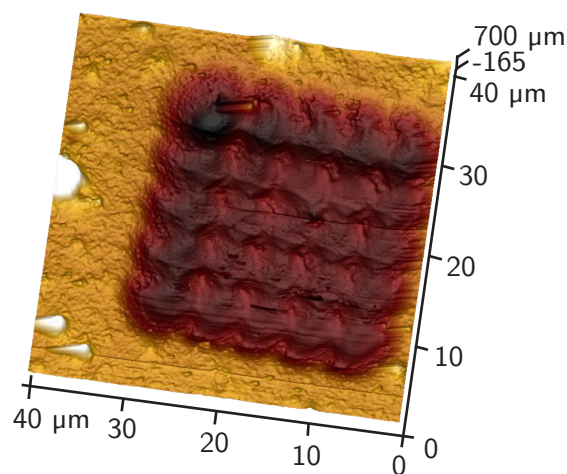


Abbildung 4.10: AFM-Aufnahme von Punktstrukturen, die mit einer Leistung von 50mW bei einer Pulslänge von 5ms erzeugt wurden. Der 1/e-Spotdurchmesser betrug 1.7 μ m.

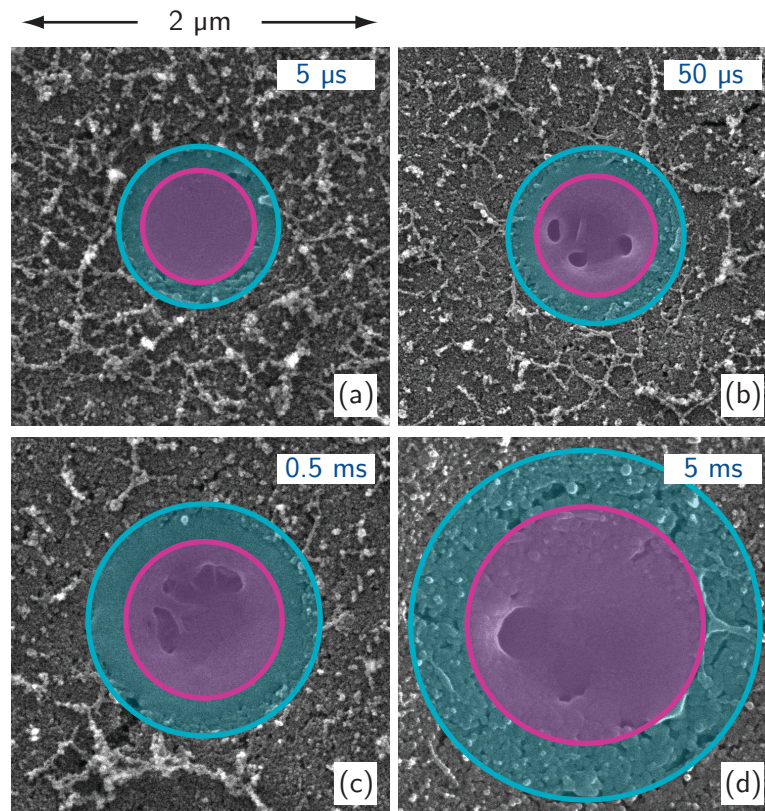


Abbildung 4.11: REM-Aufnahmen von laserstrukturierten Punkten bei gleicher Leistung und verschiedenen Pulslängen. Die verwendeten Parameter bei der Strukturierung waren: $P=20\text{mW}$, $d_{1/e}=0.6\mu\text{m}$, $\tau=5\mu\text{s}$ (a), $\tau=50\mu\text{s}$ (b), $\tau=0.5\text{ms}$ (c) und $\tau=5\text{ms}$ (d).

Für eine quantitative Untersuchung der Parameterabhängigkeit der erzeugten Strukturen wurden die Strukturdurchmesser anhand von Lichtmikroskop-Aufnahmen ausgemessen. Dazu wurden die Bilder in Graustufen konvertiert und differenziert. Die anschließende Bestimmung der Punktdurchmesser erfolgte mit dem Programm *Igor Pro* (*Wave Metrics*) mithilfe der Funktion *Line image profile*. Es wurden die Durchmesser von je fünf Punkten bestimmt, aus denen anschließend der Mittelwert gebildet wurde. Abbildung 4.12 zeigt die quantitative Auswertung der Strukturgrößen. Ausgefüllte Symbole markieren Punktstrukturen, ringförmige Symbole ringförmige Strukturen, die Linien dienen der Orientierung. Es ist zu erkennen, dass Punktstrukturen nur bei einer Leistung von 10mW auftreten, bei höheren Leistungen existieren ringförmige Strukturen. Die Punktdurchmesser steigen mit zunehmender Leistung an.

4.1 Strukturierung von Titandioxid-Nanopartikelschichten

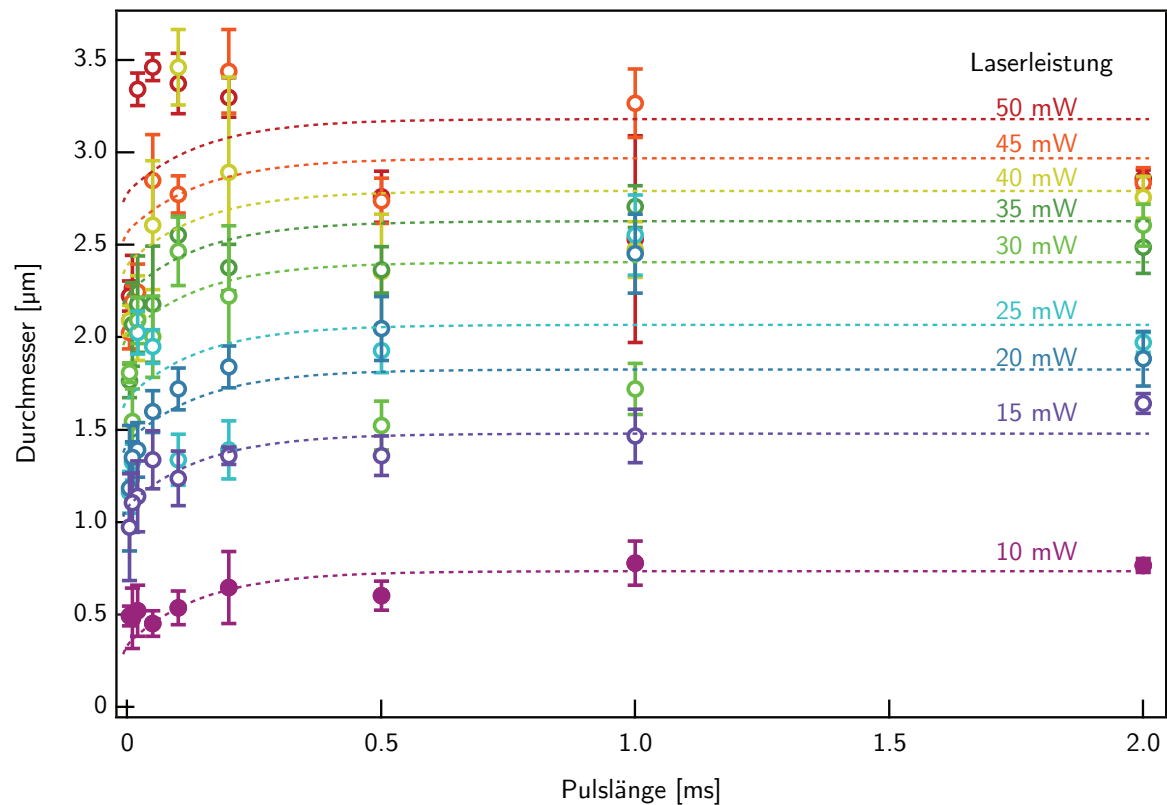


Abbildung 4.12: Abhängigkeit der Durchmesser der entstandenen Strukturen von den Laserparametern. Die Linien dienen nur zur Verdeutlichung der Kurvenverläufe. Als Fehlerbalken ist die Standardabweichung (1σ) dargestellt.

Die Änderung der Pulslänge hat deutlich weniger Auswirkungen als die Änderung der Leistung. Innerhalb einer Leistung haben die Pulslängen ab 0.2 ms in dem betrachteten Parameterbereich einen geringen Einfluss auf die Strukturgröße, der Durchmesser bleibt annähernd konstant. Abhängig von den Laserparametern wurden Strukturgrößen zwischen $0.5\mu\text{m}$ und $3.5\mu\text{m}$ gemessen. Die kleinsten Strukturen liegen also im Bereich des Laserspotdurchmessers ($d_{1/e} = 0.6\mu\text{m}$).

Ergebnisse und Diskussion

Neben Form und Größe der erzeugten Punktstrukturen ist auch die Änderung der Partikelgröße von Interesse. Durch das gaußförmige Laserprofil ist die Leistungsdichte in der Mitte des Laserspots am höchsten und nimmt zum Rand hin ab. Dadurch ist die Temperatur in der Mitte am höchsten und die Änderung der Partikelgröße ist hier am stärksten. Zum Rand wird die Änderung immer geringer, bis die ursprüngliche Größe von 8-10nm erhalten bleibt. Daher wird hier nur die Partikelgröße im Inneren der Struktur diskutiert.

Abbildung 4.13 (a) bis (d) zeigt REM-Aufnahmen von den inneren Bereichen laserstrukturierter Punkte in Abhängigkeit von der Laserleistung. Die Punkte wurden bei einer Pulslänge von 5 μ s und Leistungen von 15 bis 35mW erzeugt. Es ist zu erkennen, dass bei allen Punkten die Partikelgröße im Inneren zugenommen hat. Bei der Leistung von 30mW ist die Schicht fast vollständig geschlossen, es lassen sich nur noch feine Korngrenzen erkennen. Eine quantitative Analyse der Partikelgröße ist in Abbildung 4.13 (e) dargestellt. Die Partikelgröße nimmt von ca. 10nm bei 5mW bis zu 175nm bei 30mW zu. Oberhalb von 30mW ließen sich keine einzelnen Partikel mehr ausmachen.

Die Partikelgröße ist auch von der Pulslänge abhängig. Abbildung 4.14 (a) bis (d) zeigt REM-Aufnahmen der inneren Bereiche von Punkten, die mit einer Leistung von 10mW erzeugt wurden. Eine quantitative Analyse ist in Abbildung 4.14 (e) dargestellt. Bei den hier verwendeten Pulslängen lassen sich bei einer Leistung von 10mW Partikel mit einer Größe von annähernd 100nm herstellen. Wie bei der Strukturgröße ist in dem betrachteten Parameterbereich die Abhängigkeit der Partikelgröße von der Pulslänge nicht so stark ausgeprägt, wie die Abhängigkeit von der Leistung.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass TiO₂-Nanopartikel mit einem Laser mit einer Wellenlänge von 355nm versintert werden können. Durch die Laserbestrahlung kommt es zum Aufheizen der Nanopartikel. Dies resultiert in einem Versintern der Partikel. Je nach verwendeter Leistung und Pulslänge können dabei drei verschiedenen Bereiche auftreten. Hohe Leistungsdichten führen zu einem kompletten Verschmelzen der Partikel. Sowohl Partikel- als auch Strukturgröße nehmen mit der Leistung und der Pulslänge zu [273].

4.1 Strukturierung von Titandioxid-Nanopartikelschichten

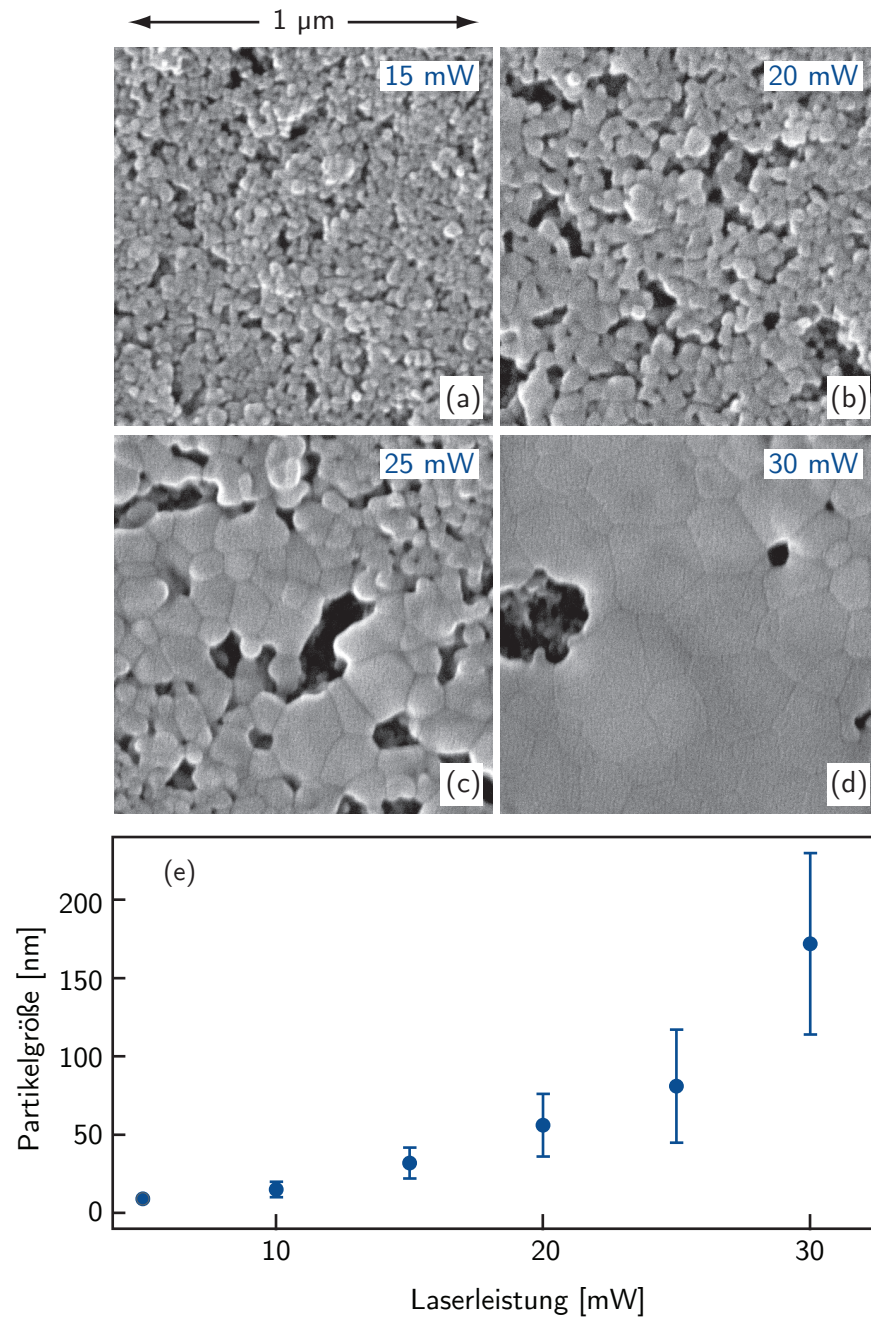


Abbildung 4.13: REM-Aufnahmen von den inneren Bereichen laserstrukturierter Punkte bei gleicher Pulslänge und verschiedenen Leistungen (a - e) und Abhängigkeit der Partikelgröße von der Laserleistung (e). Die verwendeten Parameter bei der Strukturierung waren: $\tau = 5 \mu\text{s}$, $d_{1/e} = 1.7 \mu\text{m}$, $P = 15 \text{ mW}$ (a), $P = 20 \text{ mW}$ (b), $P = 25 \text{ mW}$ (c) und $P = 20 \text{ mW}$ (d). Als Fehlerbalken ist die Standardabweichung (1σ) dargestellt.

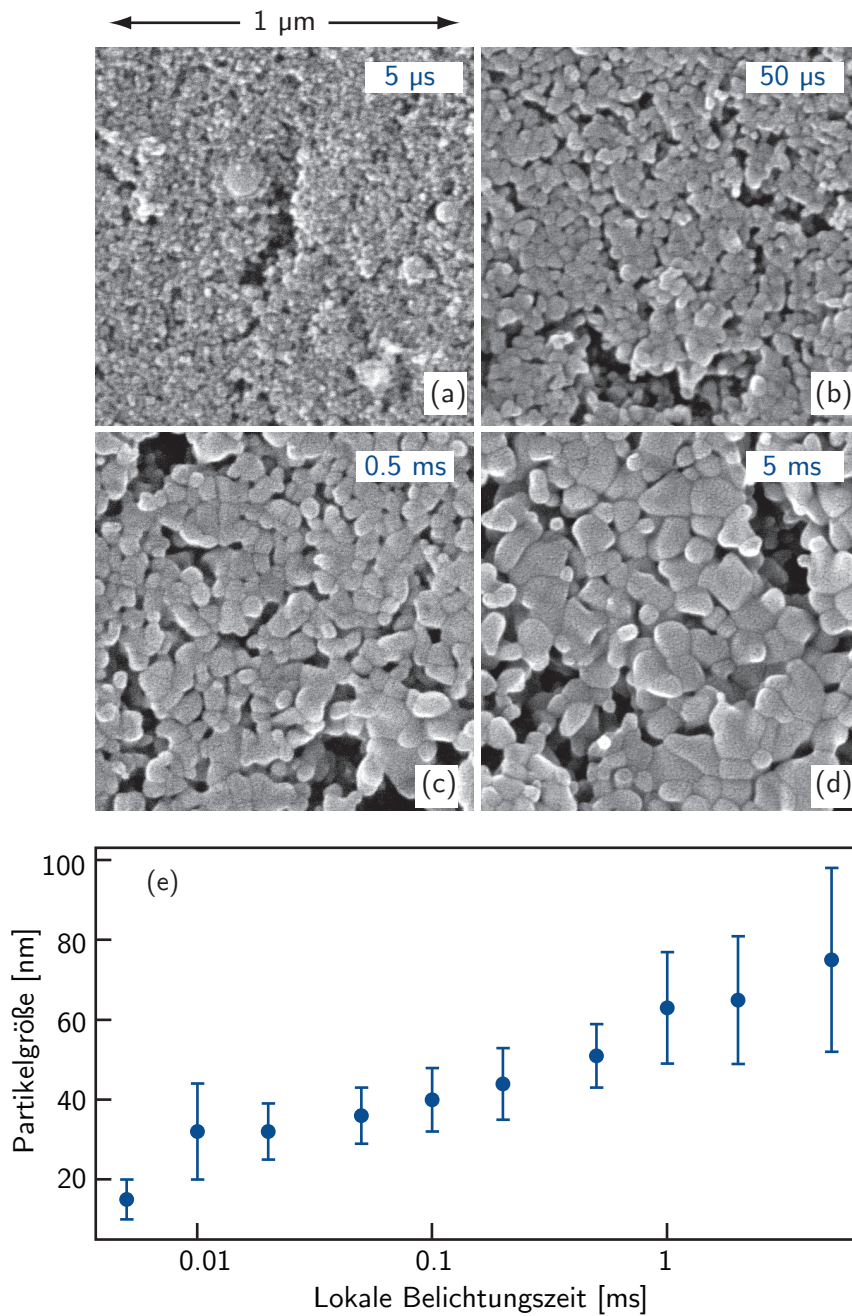


Abbildung 4.14: REM-Aufnahmen von den inneren Bereichen laserstrukturierter Punkte bei gleicher Leistung und verschiedenen Pulslängen (a - d) und Abhängigkeit der Partikelgröße von der lokalen Belichtungszeit (e). Die verwendeten Parameter bei der Strukturierung waren: $P=10 \text{ mW}$, $d_{1/e}=1.7 \mu\text{m}$, $\tau=5 \mu\text{s}$ (a), $\tau=50 \mu\text{s}$ (b), $\tau=0.5 \text{ ms}$ (c) und $\tau=5 \text{ ms}$ (d). Als Fehlerbalken ist die Standardabweichung (1σ) dargestellt.

4.1 Strukturierung von Titandioxid-Nanopartikelschichten

Kristallstruktur

Die nativen TiO_2 -Nanopartikel bestehen zu ca. 90% aus Anatas. Rutil ist allerdings unter Standardbedingungen die stabilere Modifikation. Durch eine Temperaturerhöhung kann Anatas in Rutil umgewandelt werden. Da die Laserbestrahlung zu einem Aufheizen der Nanopartikel führt, ist eine Umwandlung von Anatas in Rutil bei der Laserbearbeitung möglich. Mithilfe der Raman-Spektroskopie wurde die Umwandlung untersucht.

Abbildung 4.15 (a) zeigt Raman-Spektren, die vom Rand bis zur Mitte eines Punktes aufgenommen wurden. Der Punkt wurde bei einer Leistung von 30 mW und einer Pulslänge von 5 ms erzeugt. In Abbildung 4.15 (b) ist die REM-Aufnahme eines solchen Punktes dargestellt. Zur Veranschaulichung möglicher Messpositionen wurden farbige Kreise eingefügt. Die Messpunkte überlappen, da der Messlaser einen Spotdurchmesser von ca. $1\mu\text{m}$ hat und die Spektren in einem Abstand von $0.6\mu\text{m}$ aufgenommen wurden. Die genaue Positionierung der Messpunkte erfolgte im Lichtmikroskop. Die tatsächlichen Messpositionen können von den in Abbildung 4.15 (b) gezeigten Kreisen abweichen, da es sich bei dieser REM-Aufnahme nur um ein Beispiel zur Veranschaulichung der Messpositionen handelt. Das schwarz markierte Spektrum wurde am Rand des Punktes aufgenommen (schwarzer Kreis). Die Intensität der Banden ist im Vergleich zu den anderen Spektren niedrig. Es zeigen sich die typischen Banden von Anatas bei 146 , 200 , 397 , 517 und 639cm^{-1} und von Rutil bei 146 , 237 , 448 und 609cm^{-1} . Das blaue Spektrum wurde in der Mitte aufgenommen (blauer Kreis). Die Gesamtintensität ist deutlich höher als im Spektrum der nativen Nanopartikel. Die Intensität der Rutil-Banden ist deutlich höher als die Intensität der Anatas-Banden, mit Ausnahme der Anatas-Bande bei 146cm^{-1} . Die violetten Spektren wurden vom Rand ausgehend bis zur Mitte aufgenommen. Es ist zu erkennen, dass die Gesamtintensität der Spektren mit steigendem Abstand vom Rand zunimmt. Die Intensität der Anatas-Banden nimmt ab und die Intensität der Rutil-Banden zu. Durch die Laserbearbeitung kommt es also zu einem Übergang von Anatas zu Rutil. Dieser Übergang ist lokal auf den belichteten Bereich begrenzt. Bei einem gaußförmigen Laserprofil ist die Leistungsdichte in der Mitte des Laserspots am höchsten. Hier wird die maximale Temperatur erreicht. Daher ist die Umwandlung in der Mitte am stärksten und nimmt zum Rand hin ab.

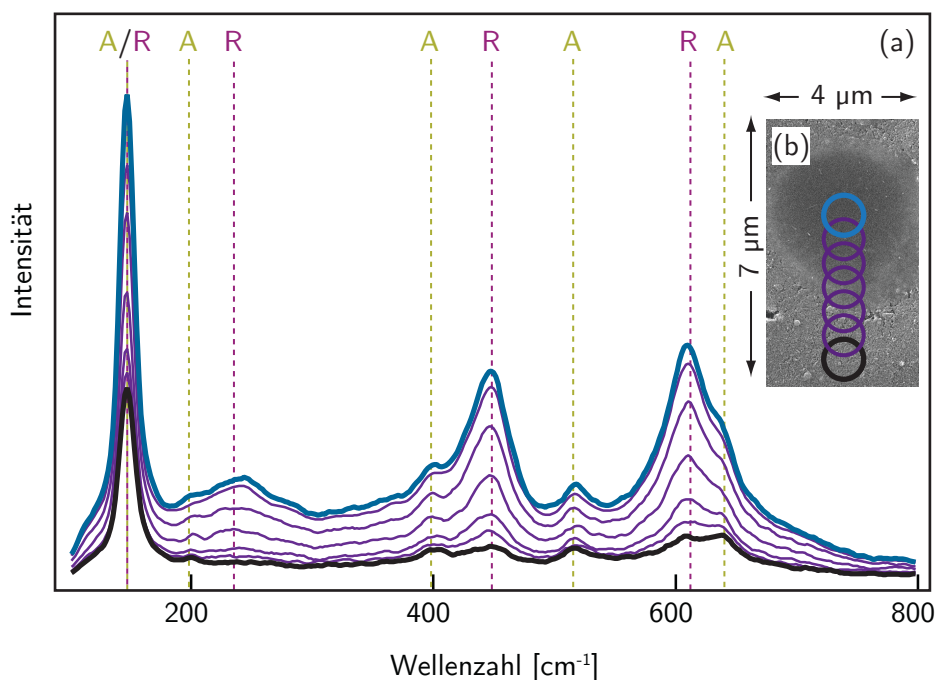


Abbildung 4.15: (a) Raman-Spektren, die mit einer Schrittweite von $0.6\mu\text{m}$ vom Rand zur Mitte aufgenommen wurden (von unten nach oben verschoben). Das schwarze Spektrum wurde auf der nativen Schicht gemessen, das blaue in der Mitte der Struktur. (b) REM-Aufnahme mit Kreisen zur Veranschaulichung möglicher Messpositionen. Die Farben der Kreise sind den entsprechenden Spektren zugeordnet. Die verwendeten Parameter bei der Strukturierung waren: $P=30\text{mW}$, $d_{1/e}=1.7\mu\text{m}$, $\tau=5\text{ms}$. A steht für Anatase, R für Rutil.

Neben Einzelspektren wurden auch orts aufgelöste Raman-Spektren (Raman-Maps) mit einem Abstand von $0.6\mu\text{m}$ über Punktstrukturen aufgenommen. So kann der Einfluss verschiedener Laserparameter auf die Umwandlung von Anatase zu Rutil direkt untersucht werden. Bei den Punktstrukturen handelte es sich um Blöcke mit jeweils 5×5 Punkten mit einem Abstand von $5\mu\text{m}$. Abbildung 4.16 (a) zeigt eine Lichtmikroskop-Aufnahme von 9 Punktblöcken, die mit Leistungen von 20, 30 und 40mW und Pulslängen von 1, 2 und 5ms erzeugt wurden. Die entsprechende Raman-Map von dieser Probenposition ist in Abbildung 4.16 (b) dargestellt. Für die Map wurde die Rutil-Bande bei 609cm^{-1} ausgewählt, da diese Bande die höchste Intensität hat. Dunkle Bereiche stehen für eine niedrige Intensität der Rutil-Bande. Je heller die Bereiche sind, desto höher ist die Intensität der Rutil-Bande und desto höher ist somit der Rutil-Anteil. Es ist zu erkennen, dass die Intensität auf den Punktstrukturen höher ist, als in den umgeben-

4.1 Strukturierung von Titandioxid-Nanopartikelschichten

den Bereichen. Bei einer Pulslänge von 1 ms sind einzelne Punkte mit höherer Intensität erkennbar. Bei 5 ms verschmelzen die Punkte zu einer Fläche. Dort hat in dem Bereich zwischen den einzelnen Punkten ebenfalls die Umwandlung zu Rutil stattgefunden. Außerdem ist die Intensität der Rutil-Bande in den Blöcken bei 5 ms deutlich höher als bei 1 ms. Somit lässt sich die Abhängigkeit der Umwandlung von Anatas zu Rutil von der Pulslänge anschaulich darstellen.

Neben der Abhängigkeit von der Pulslänge ist auch eine Abhängigkeit von der Laserleistung zu erkennen. Die Punktblöcke, die mit 40 mW gefertigt wurden, zeigen eine minimal höhere Intensität, als Punktblöcke, die mit 20 mW erzeugt wurden. Die Änderung der Intensität in Abhängigkeit von der Laserleistung ist im betrachteten Parameterbereich allerdings weniger stark ausgeprägt, als die Änderung der Intensität in Abhängigkeit von der Pulslänge. Demnach hat die Pulslänge und damit die Reaktionszeit einen höheren Einfluss auf die Umwandlung von Anatas zu Rutil als die Laserleistung.

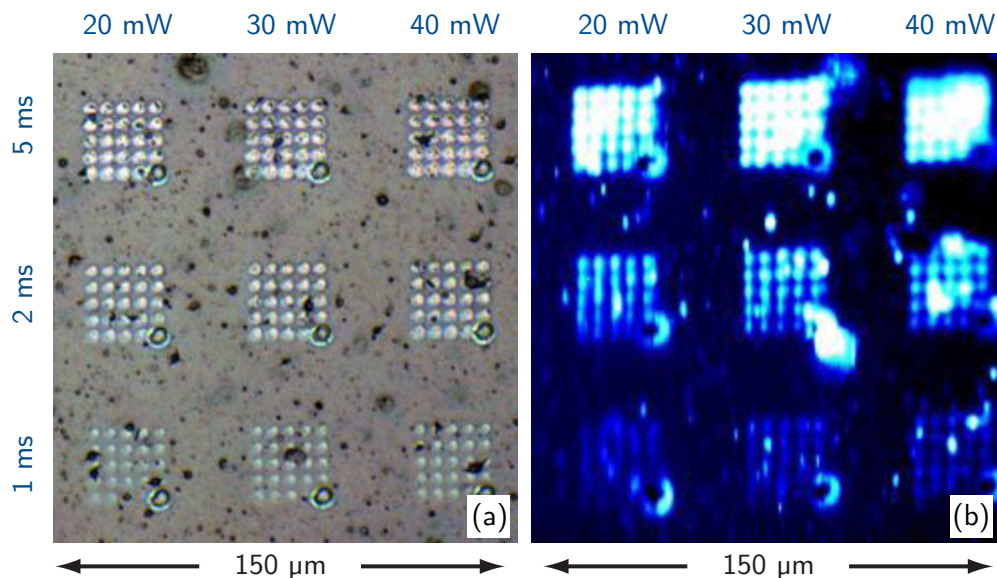


Abbildung 4.16: Lichtmikroskop-Aufnahme von 9 Punktblöcken mit jeweils 5×5 Punkten, die bei verschiedenen Leistungen und Pulslängen erzeugt wurden (a). Raman-Map der gleichen Probenposition (b). Für die Map wurde die Rutil-Bande bei 609 cm^{-1} aufgenommen. Die verwendeten Parameter bei der Strukturierung waren: $P=20\text{--}40\text{ mW}$, $\tau=1\text{--}5\text{ ms}$, $d_{1/e}=1.7\text{ }\mu\text{m}$.

4.1.3 Charakterisierung von Linienstrukturen

Anhand von Punktstrukturen konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, durch die Laserbearbeitung mit einem UV-Laser sowohl die Morphologie als auch die Kristallstruktur der TiO_2 -Nanopartikelschicht lokal zu verändern. Neben Punktstrukturen ist es auch möglich, Linienstrukturen zu erzeugen. Dazu wurde die Probe um eine festgelegte Distanz bewegt, während der Laser eingeschaltet war. Linienstrukturen eignen sich insbesondere zur Bearbeitung von großflächigen Bereichen. Durch Anpassen von Laserleistung (P), Schreibgeschwindigkeit (v) und Linienabstand (d_{Linie}) war so eine Bearbeitung von Flächen bis zu $(1 \times 1) \text{ cm}^2$ möglich. Im Folgenden wird kurz auf die Morphologie von einzelnen Linien eingegangen.

Morphologie

Bei der Strukturierung von Linien kommt es ebenfalls zu einem lokalen Aufheizen der Nanopartikel. Wie bei den Punktstrukturen führt dies zum Versintern der Partikel. In Abbildung 4.17 werden REM-Aufnahmen von Linien gezeigt, die bei verschiedenen Leistungen geschrieben wurden. Der mit dem Laser belichtete Bereich grenzt sich deutlich von der nativen Schicht ab. Bei einer Leistung von 10 mW sind feine Risse zu erkennen. Die Aggregate in dem bearbeiteten Bereich sind größer als die Partikel in der nativen Schicht. Mit höherer Laserleistung werden sowohl die Aggregate als auch die Risse größer. Ab einer Leistung von 25 mW entstehen kompakte Bereiche in der Mitte der Linie, in denen die Aggregate vollständig verschmolzen sind. Auch die Breite der Linien nimmt mit steigender Laserleistung zu. Bei einer Leistung von 10 mW beträgt die Linienbreite $3.3 \mu\text{m}$, bei 15 mW $4.2 \mu\text{m}$, bei 20 mW $5 \mu\text{m}$ und bei 25 mW $6.1 \mu\text{m}$. Somit ist auch bei niedrigen Leistungen der bearbeitete Bereich deutlich größer als der $1/e$ -Spotdurchmesser von $1.7 \mu\text{m}$.

4.1 Strukturierung von Titandioxid-Nanopartikelschichten

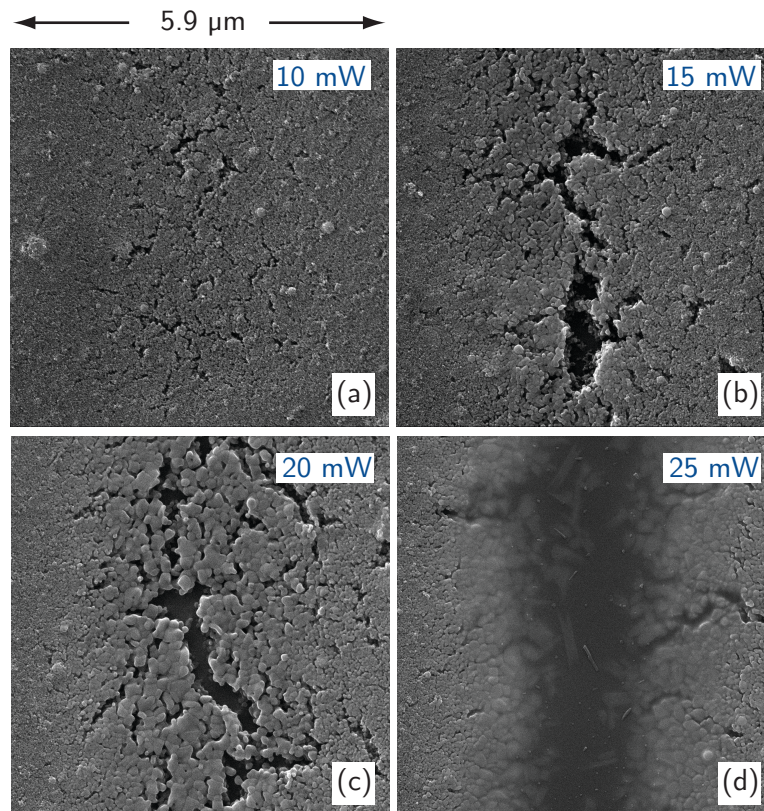


Abbildung 4.17: REM-Aufnahmen der Mittelposition von laserstrukturierten Linien, die bei gleicher Schreibgeschwindigkeit und verschiedenen Leistungen hergestellt wurden. Die verwendeten Parameter bei der Strukturierung waren: $l_{\text{Linie}}=0.5\text{mm}$, $v=1\text{mm s}^{-1}$, $a=150\text{mm s}^{-2}$, $d_{1/e}=1.7\mu\text{m}$, $P=10\text{mW}$ (a), $P=15\text{mW}$ (b), $P=20\text{mW}$ (c) und $P=25\text{mW}$ (d).

Es wurde auch der Einfluss der Schreibgeschwindigkeit auf die Strukturbildung untersucht. Abbildung 4.18 zeigt REM-Aufnahmen von Linien, die mit einer Leistung von 20mW und Schreibgeschwindigkeiten von 0.1 (a), 1 (b) und 10mm s⁻¹ (c) erzeugt wurden. Die Linienbreite verändert sich geringfügig mit der Schreibgeschwindigkeit. Bei 0.1mm s⁻¹ ist die Linie 5.5μm breit, bei 1mm s⁻¹ 5.3μm, bei 10mm s⁻¹ 5μm. Auch die Struktur verändert sich minimal. Je langsamer die Schreibgeschwindigkeit ist, desto größer sind die Risse und Aggregate im Inneren der Linie.

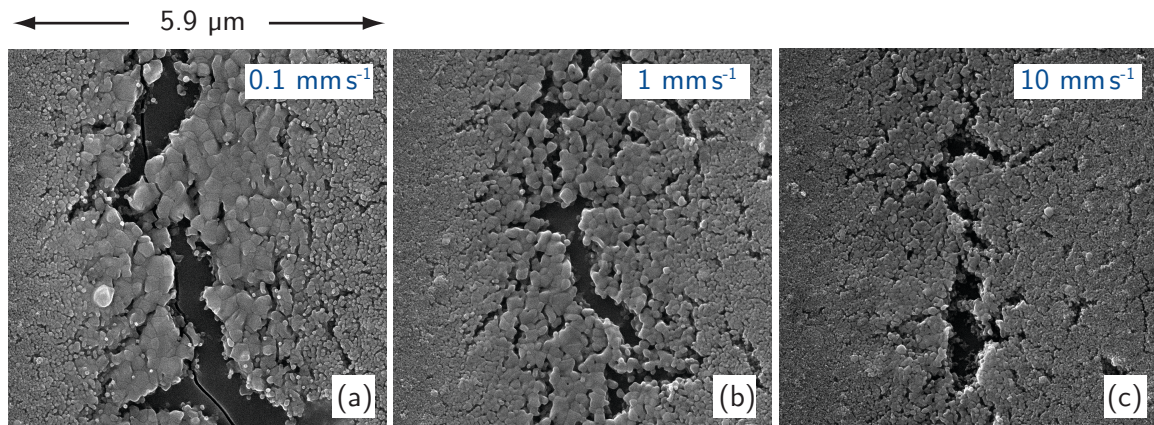


Abbildung 4.18: REM-Aufnahmen der Mittelposition von laserstrukturierten Linien, die bei gleicher Leistung und verschiedenen Schreibgeschwindigkeiten hergestellt wurden. Die bei der Strukturierung verwendeten Parameter waren: $P=20\text{ mW}$, $d_{1/e}=1.7\text{ }\mu\text{m}$, $a=150\text{ mm s}^{-2}$, $v=0.1\text{ mm s}^{-1}$ (a), $v=1\text{ mm s}^{-1}$ (b), $v=10\text{ mm s}^{-1}$ (c), $l_{\text{Linie}}=0.1\text{ mm}$ (a), $l_{\text{Linie}}=0.5\text{ mm}$ (b) und $l_{\text{Linie}}=1\text{ mm}$ (c).

Die Schreibgeschwindigkeit hat nicht so einen starken Einfluss auf die entstehende Struktur wie die Leistung. Dies ist für die großflächige Bearbeitung von Vorteil. Da bei der Strukturierung erst der Laser eingeschaltet wird und danach die Motoren bewegt werden, können die Linien nicht mit konstanter Geschwindigkeit geschrieben werden. Durch eine Beschleunigung von 150 mm s^{-2} kann die Maximalgeschwindigkeit von 15 mm s^{-1} erst nach Zurücklegen einer Strecke von $750\text{ }\mu\text{m}$ erreicht werden. Dies bedeutet, dass die ersten $750\text{ }\mu\text{m}$ einer Linie noch nicht mit der gewünschten Geschwindigkeit strukturiert wurden. Bei den in dieser Arbeit gezeigten Bildern wurden meist Linienblöcke erzeugt, die eine Linienlänge (l_{Linie}) von $100\text{ }\mu\text{m}$ haben. Hier konnte bei einer Beschleunigung von 150 mm s^{-2} nur eine maximale Geschwindigkeit von 3.8 mm s^{-1} erreicht werden. Im Folgenden wird die Abhängigkeit der Strukturänderung von der Schreibgeschwindigkeit vernachlässigt.

4.1 Strukturierung von Titandioxid-Nanopartikelschichten

4.1.4 Charakterisierung von großflächig bearbeiteten Bereichen

Für technische Anwendungen, beispielsweise für den Einsatz als Anode in Farbstoffsolarzellen, ist eine großflächige Bearbeitung notwendig. Hierfür wurden dichte Linienstrukturen erzeugt, bei denen der Linienabstand und die Laserleistung variiert wurden. Die strukturierten Flächen wurden hinsichtlich ihrer Morphologie, ihrer optischen Eigenschaften, ihrer spezifischen Oberfläche, ihrer Kristallstruktur und ihrer chemischen Zusammensetzung charakterisiert.

Morphologie

Die Veränderung der Morphologie der Nanopartikelschicht bei der großflächigen Bearbeitung wurde im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Abbildung 4.19 zeigt REM-Aufnahmen von Blöcken, die bei Leistungen von 10 bis 40 mW bei einem Linienabstand von $1\mu\text{m}$ und einem $1/e$ -Spotdurchmesser von $0.6\mu\text{m}$ erzeugt wurden. Die Linien haben eine Länge von $100\mu\text{m}$, so dass bei einer Beschleunigung von 150mms^{-2} eine maximale Schreibgeschwindigkeit von 3.8mms^{-1} erreicht werden konnte, wenn davon ausgegangen wird, dass die Motoren genauso lange zum Abbremsen wie zum Beschleunigen brauchen.

Bei Leistungen von 10 bis 30 mW sind noch einzelne Linien unterscheidbar. Bei 10 mW sind zwischen den Linien Bereiche mit Aggregaten, die größer sind als die nativen Partikel, zu erkennen. Bei 20 mW sind die Aggregate zwischen den Linien vollständig verschmolzen. Die strukturierten Linien liegen tiefer als die Bereiche dazwischen. Der Unterschied zwischen beleuchteter Schicht und Zwischenraum ist bei einer Leistung von 30 mW kaum noch auszumachen. In beiden Bereichen sind die Nanopartikel vollständig verschmolzen und es haben sich Aggregate auf der Oberfläche gebildet. Bei höheren Leistungen ändert sich die Morphologie deutlich. Auf dem Block, der bei 40 mW strukturiert wurde, sind keine kompakten Schichten, sondern ein fein verteiltes Netzwerk zu erkennen.

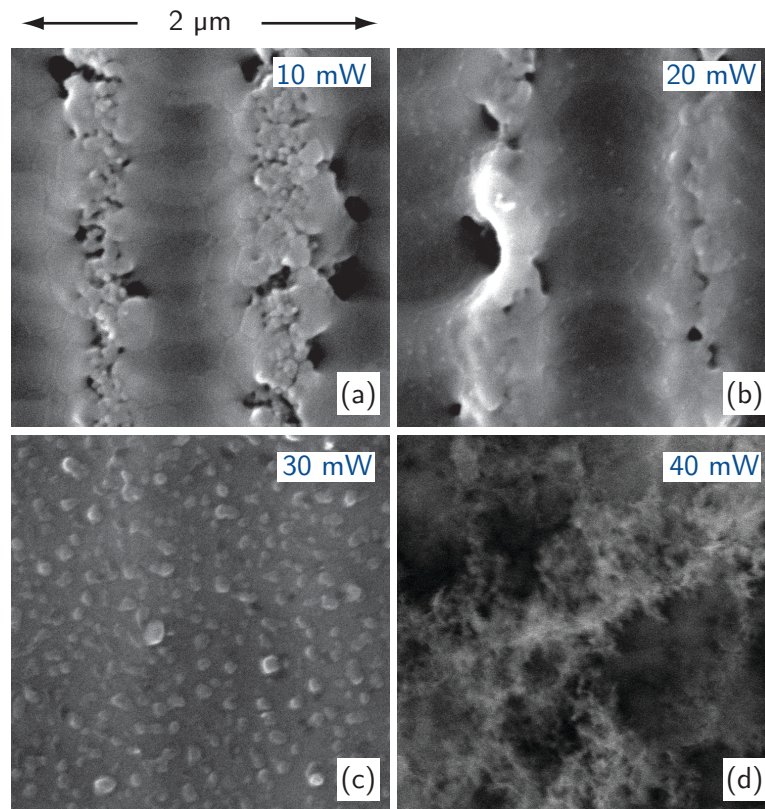


Abbildung 4.19: REM-Aufnahmen des mittleren Bereichs von Blöcken, die bei verschiedenen Leistungen erzeugt wurden. Die verwendeten Parameter bei der Strukturierung waren: $l_{\text{Linien}} = 100 \mu\text{m}$, $d_{\text{Linien}} = 1 \mu\text{m}$, $d_{1/e} = 0.6 \mu\text{m}$, $v = 15 \text{ mm s}^{-1}$, $a = 150 \text{ mm s}^{-2}$, $P = 10 \text{ mW}$ (a), $P = 20 \text{ mW}$ (b), $P = 30 \text{ mW}$ (c) und $P = 40 \text{ mW}$ (d).

REM-Aufnahmen von Querschnitten ermöglichen eine Seitenansicht der Nanopartikelschicht. So lässt sich zum einen die Schichtdicke nach der Laserbearbeitung untersuchen, zum anderen können Informationen über die Morphologie innerhalb der Schicht erhalten werden. Für die Querschnittsaufnahmen wurden Linienblöcke mit einer Länge von 8 mm erzeugt. Die Proben wurden in der Mitte der Linien quer dazu durchgebrochen. Von den Bruchkanten wurden REM-Aufnahmen angefertigt (siehe Abbildung 4.20). Die native Schicht hat eine Dicke von 550 nm und eine homogene Partikelverteilung. Bei Blöcken, die mit einer Leistung von 5 mW geschrieben wurden, können an der Oberfläche einzelne Linien ausgemacht werden. Innerhalb der Schicht ist jedoch keine Änderung im Vergleich zur nativen Schicht zu erkennen. Bei einer Leistung von 10 mW sind die Nanopartikel in den Linien verschmolzen, zwischen den Linien haben sich Aggregate gebildet.

4.1 Strukturierung von Titandioxid-Nanopartikelschichten

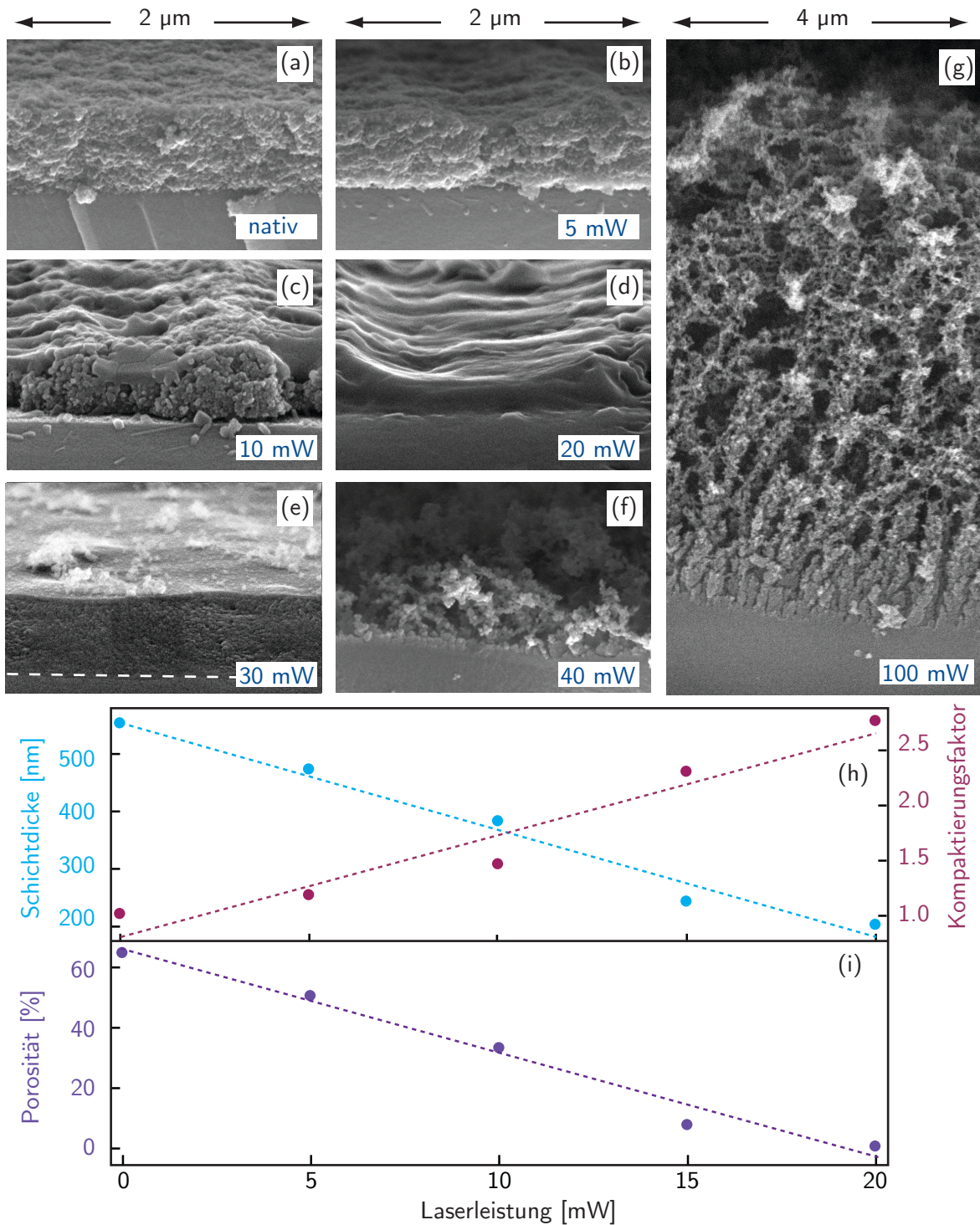


Abbildung 4.20: REM-Aufnahmen der nativen Nanopartikelschicht (a) und von Bruchkanten von Blöcken, die bei verschiedenen Leistungen erzeugt wurden. Die bei der Strukturierung verwendeten Parameter waren: $l_{\text{Linien}}=8\text{ mm}$, $d_{\text{Linien}}=1\text{ }\mu\text{m}$, $d_{1/e}=0.6\text{ }\mu\text{m}$, $v=15\text{ mm/s}$, $a=150\text{ mm/s}^2$, $P=5\text{ mW}$ (b), $P=10\text{ mW}$ (c), $P=20\text{ mW}$ (d), $P=30\text{ mW}$ (e), $P=40\text{ mW}$ (f) und $P=100\text{ mW}$ (f). Zusätzlich ist die Abhängigkeit der Schichtdicke (h, links), des Kompaktierungsfaktors (h, rechts) und der Porosität (i) von der Laserleistung gezeigt.

Ergebnisse und Diskussion

Es ist keine homogene Versinterung innerhalb der Schicht zu erkennen. Die Aggregate werden zur unteren Grenzfläche hin kleiner. Eine homogene Versinterung innerhalb der Schicht erfolgt ab Leistungen von 20 mW. Hier sind die Partikel vollständig verschmolzen, so dass sich eine kompakte Schicht gebildet hat. Die Schichtdicke ist innerhalb der beleuchteten Bereiche kleiner als dazwischen. Ab einer Laserleistung von 30 mW ist kein Unterschied mehr zwischen der beleuchteten Fläche und der Fläche zwischen den Linien auszumachen. Es ist auch kein direkter Übergang der Nanopartikelschicht zum Substrat mehr erkennbar. Die obersten 30–40 nm sind vollständig geschlossen und glatt. Darunter befindet sich eine 400 nm dicke, körnige Schicht. Auf der Oberfläche haben sich teilweise feine Netzstrukturen gebildet. Mit steigender Laserleistung werden diese Netzstrukturen größer. Bei einer Leistung von 40 mW sind bis zu 600 nm lange Netzstrukturen erkennbar, bei einer Leistung von 100 mW werden diese Netzstrukturen bis zu 6 µm lang (Abbildung 4.20 (g)).

Mit steigender Laserleistung werden die Partikel zunächst zu kompakten Schichten verschmolzen. Dabei nimmt die Schichtdicke von 550 nm in der nativen Schicht bis zu 200 nm bei einer Leistung von 20 mW ab (vgl. Abbildung 4.20 (h)). Aus der Höhe der nativen Schicht h_0 und der Höhe der gesinterten Schicht h lässt sich der Kompaktierungsfaktor f berechnen:

$$f = \frac{h_0}{h} \quad (4.2)$$

Für die verschiedenen Laserleistungen ist der Kompaktierungsfaktor in Abbildung 4.20 (h) dargestellt. Er nimmt näherungsweise linear von 1.17 bei 5 mW bis 2.75 bei 20 mW zu.

Zusätzlich zum Kompaktierungsfaktor lässt sich die Porosität aus den Schichtdicken abschätzen. Unter der Annahme, dass eine vollständig kompakte Schicht bei einer Laserleistung von 20 mW vorliegt, lässt sich die Porosität ϕ der nativen Schicht abschätzen:

$$\phi = 1 - \frac{h_{20\text{mW}}}{h_0} \quad (4.3)$$

Die abgeschätzte Porosität der nativen Schicht beträgt somit 63 % und nimmt näherungsweise linear bis auf 0 % bei einer Laserleistung von 20 mW ab (Abbildung 4.20 (i) und Tabelle 6.1 im Anhang).

4.1 Strukturierung von Titandioxid-Nanopartikelschichten

Spezifische Oberfläche

Anhand der REM-Aufnahmen konnte gezeigt werden, dass sich die Oberfläche der Nanopartikelschicht durch die Laserbearbeitung stark verändert. Die native Nanopartikelschicht ist nanoporös, während bei hohen Laserleistungen geschlossene Schichten entstehen können. Zur genaueren Untersuchung der spezifischen Oberfläche wurde eine Probe nach der Laserbearbeitung mit dem Farbstoff Ruthenizer 535-bisTBA (N719) getränkt. Bei dem Farbstoff handelt es sich um einen Ruthenium-Komplex, der üblicherweise in Farbstoffsolarzellen verwendet wird. Die Probe wurde anschließend mithilfe der Flugzeitsekundärionenmassenspektrometrie (ToF-SIMS) bei der Firma ION-TOF GmbH* analysiert. Die ToF-SIMS erlaubt die Analyse der elementaren und chemischen Zusammensetzung einer Oberfläche mit höchster Empfindlichkeit. So konnte der Titan- und Ruthenium-Anteil lokal bestimmt werden. Mit der Annahme, dass sich eine Monolage N719 gleichmäßig um die TiO_2 -Oberfläche legt [117], kann so das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen bestimmt werden. Die Intensität von Ruthenium ist proportional zur Oberfläche und die Intensität von Titan ist proportional zum Volumen.

In Abbildung 4.21 werden lateral aufgelöste ToF-SIM-Messungen (ToF-SIMS-Maps) von Blöcken, die bei Leistungen von 5 bis 25 mW erzeugt wurden, gezeigt. In den ToF-SIMS-Maps sind zwei Muster zu erkennen. Die beiden Muster unterscheiden sich in der Anzahl der Linien pro Leistung. Die Linien sind jeweils $100\text{ }\mu\text{m}$ lang und haben einen Abstand von $1\text{ }\mu\text{m}$. Die Leistungen nehmen von links nach rechts ab. In der Titan-Map ist die Intensitätsverteilung relativ gleichmäßig (Abbildung 4.21 (a)). Nur der Block, der mit einer Leistung von 25 mW erzeugt wurde, hat eine geringfügig höhere Intensität als die Umgebung. Der Block bei 15 mW hat eine niedrigere Intensität. Ein deutlicher Unterschied ist in den Intensitäten von Ruthenium zu erkennen (Abbildung 4.21 (b)). Bei dem Block bei 5 mW ist kein Intensitätsunterschied zur nativen Schicht zu sehen, allerdings nimmt die Rutheniumintensität mit steigender Laserleistung ab. Der Block bei 25 mW zeigt die niedrigste Rutheniumintensität. Demnach nimmt die innere Oberfläche mit steigender Laserleistung ab.

(*) Die Messungen wurden von Frau Elke Tallarek, Tascon GmbH, Münster durchgeführt.

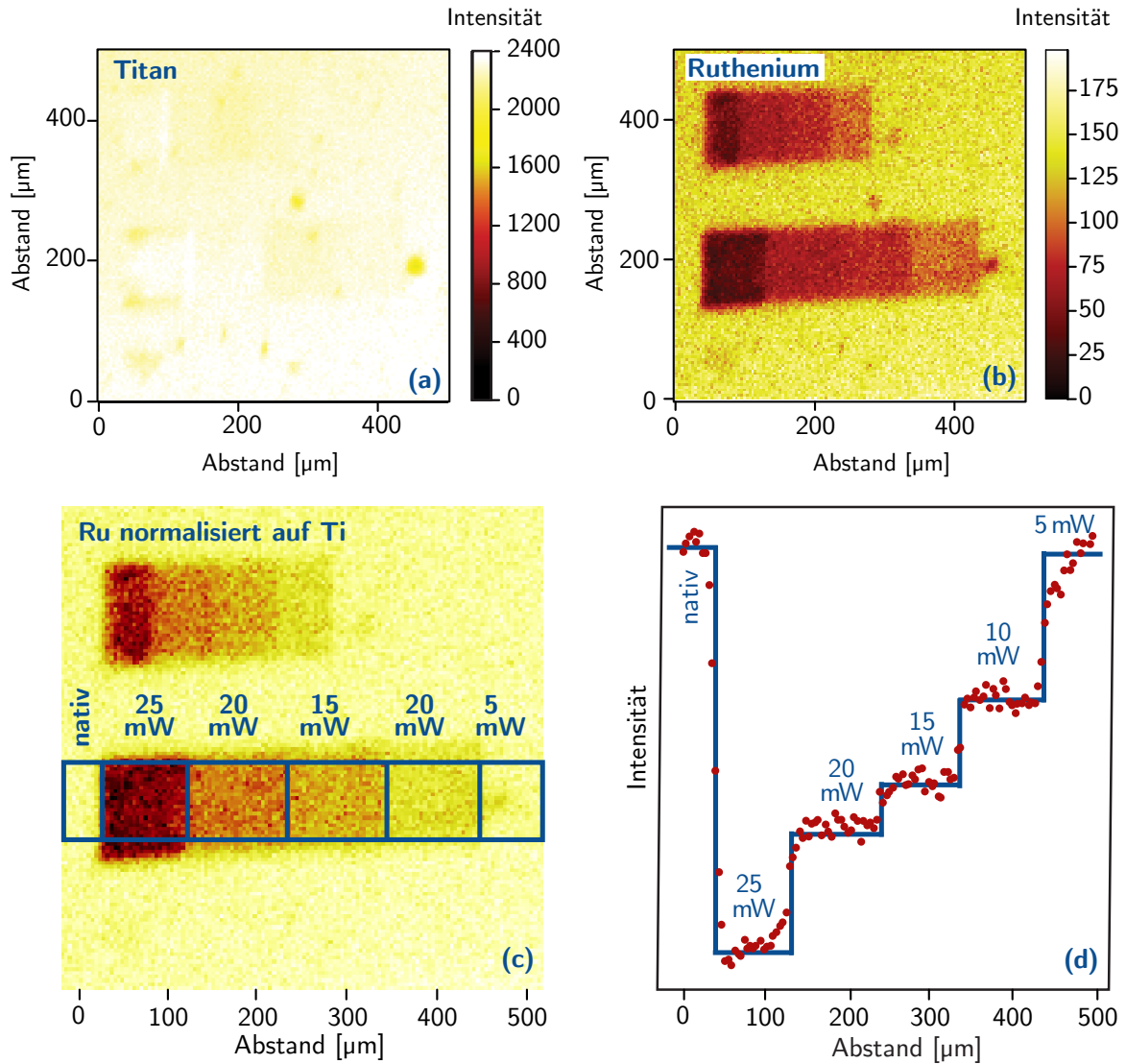


Abbildung 4.21: Lateral aufgelöste ToF-SIM-Messungen von Blockstrukturen, die bei verschiedenen Leistungen strukturiert wurden. Die Leistungen wurden von links nach rechts von 25 bis 5 mW in 5 mW Schritten variiert. Die verwendeten Parameter bei der Strukturierung waren: $l_{\text{Linien}} = 100 \mu\text{m}$, $d_{\text{Linien}} = 1 \mu\text{m}$, $d_{1/e} = 0.6 \mu\text{m}$, $v = 15 \text{ mm s}^{-1}$, $a = 150 \text{ mm s}^{-2}$, $P = 25\text{-}5 \text{ mW}$. Die TiO_2 -Nanopartikel sind nach der Laserbearbeitung mit N719 getränkt worden. ToF-SIM-Messungen von Titan (a), Ruthenium (b), Ru normalisiert auf Ti (c) und Abhängigkeit der Intensität von Ru normalisiert auf Ti (d).

4.1 Strukturierung von Titandioxid-Nanopartikelschichten

Abbildung 4.21 (c) zeigt eine Map, bei der die Ruthenium-Intensität auf die Intensität von Titan normalisiert wurde. Hier ist ein deutlicher Unterschied zwischen den Blöcken zu sehen. Die zugehörigen Intensitäten sind in Abbildung 4.21 (d) dargestellt. Der Block bei 25 mW zeigt die höchste Intensität. Die Intensität nimmt mit zunehmender Laserleistung ab.

Um die spezifische Oberfläche zu bestimmen, wurden die gemessenen Intensitäten der Ruthenium- ($^{96}\text{Ru}^+$, $^{98}\text{Ru}^+$, $^{99}\text{Ru}^+$, $^{100}\text{Ru}^+$, $^{101}\text{Ru}^+$, Ru^+ und $^{104}\text{Ru}^+$) und Titan-Isotope ($^{46}\text{Ti}^+$, $^{47}\text{Ti}^+$, Ti^+ , $^{49}\text{Ti}^+$ und $^{50}\text{Ti}^+$) addiert und anschließend durcheinander geteilt. In Tabelle 4.4 sind die berechneten Werte dargestellt. Die Intensitäten von Titan sind annähernd konstant, während die Intensitäten von Ruthenium mit zunehmender Leistung abnehmen. Außerdem sind die Intensitäten von Titan um zwei Größenordnungen höher als die von Ruthenium. Dies kann dadurch erklärt werden, dass der Farbstoff nur eine dünne Schicht um die TiO_2 -Oberfläche bildet. Hier kommt die hohe Empfindlichkeit des ToF-SIMS zum Tragen. Bei dem Verhältnis von Oberfläche zu Volumen ist ein deutlicher Trend zu sehen. Mit steigender Laserleistung nimmt das Verhältnis ab. Bei einer Leistung von 25 mW ist das Verhältnis mit 0.005 beispielsweise viermal kleiner als bei der nativen Schicht mit 0.021, bei 20 mW beträgt der Faktor zwei. Dies korreliert mit den REM-Aufnahmen. Dort konnte gezeigt werden, dass mit steigender Leistung zunächst die Partikel größer werden und sich ab einer Leistung von 20 mW kompakte Schichten bilden. Größere Partikel bzw. kompakte Schichten haben eine deutlich kleinere Oberfläche als die native Nanopartikelschicht.

Aus den Verhältnissen von Titan und Ruthenium lässt sich die spezifische Oberfläche S_m abschätzen. Dazu wird zunächst die Oberfläche der nativen Nanopartikel bestimmt. Unter der Annahme von kugelförmigen Partikeln mit einer Größe von 10 nm gilt für die Oberfläche eines nativen Nanopartikels A_{NP} :

$$A_{\text{NP}} = \pi d^2 = 31.4 \text{ nm}^2 \quad (4.4)$$

Für die Berechnung der Masse eines Nanopartikels muss zunächst das Volumen des Nanopartikels V_{NP} bestimmt werden:

$$V_{\text{NP}} = \frac{4}{3} \pi r^3 = 532 \text{ nm}^3 \quad (4.5)$$

Ergebnisse und Diskussion

Die spezifische Oberfläche ergibt sich somit aus der Oberfläche A_{NP} , dem Volumen der Nanopartikel V_{NP} und der Dichte von Titandioxid $\rho_{TiO_2} = 4.23 \text{ g cm}^{-3}$:

$$S_m = \frac{A_{NP}}{m_{NP}} = \frac{A_{NP}}{\rho_{TiO_2} \cdot V_{NP}} = 141 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1} \quad (4.6)$$

Für die native Schicht ergibt sich somit eine spezifische Oberfläche von $141 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Durch Korrelation dieses Wertes mit den Verhältnissen, die aus den relativen Intensitäten berechnet wurden, lassen sich die spezifischen Oberflächen der lasergesinterten Blöcke abschätzen (vgl. Tabelle 4.4). Die so abgeschätzte spezifische Oberfläche nimmt näherungsweise linear mit steigender Laserleistung von $141 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ in der nativen Schicht bis auf $33 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bei einer Laserleistung von 25 mW ab, wie in Abbildung 4.22 zu sehen ist. Die spezifische Oberfläche einer komplett versinterten, ideal glatten Schicht würde $12 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ betragen. Die abgeschätzte spezifische Oberfläche des mit 25 mW erzeugten Blocks ist fast dreimal so groß. Dies lässt darauf schließen, dass die Oberfläche nicht vollständig glatt ist, sondern noch eine Struktur aufweist.

Tabelle 4.4: Verhältnis der gemessenen relativen Ruthenium- zu Titanintensitäten und die abgeschätzten spezifischen Oberflächen in Abhängigkeit von der Laserleistung.

Leistung [mW]	rel. Intensität Titan	rel. Intensität Ruthenium	Verhältnis	spezifische Oberfläche [$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$]
nativ	3717	78.58	0.021	141
5	4649	79.56	0.017	114
10	4009	60.8	0.015	100
15	4009	48.15	0.012	80
20	4046	40.25	0.01	67
25	3522	19.36	0.005	33

4.1 Strukturierung von Titandioxid-Nanopartikelschichten

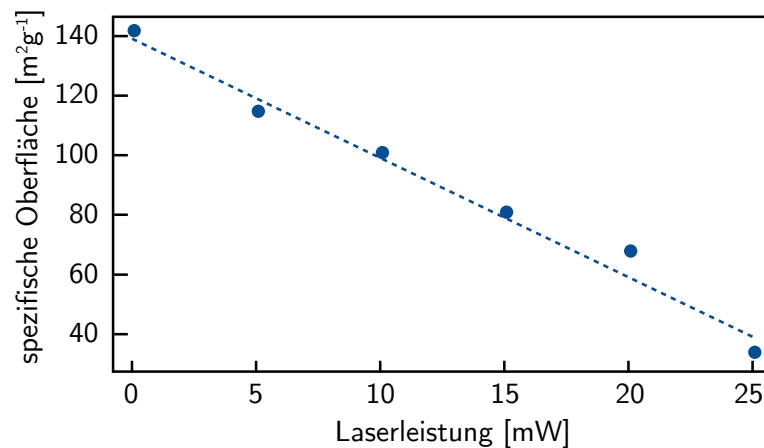


Abbildung 4.22: Abgeschätzte spezifische Oberfläche in Abhängigkeit von der Laserleistung. Die verwendeten Parameter bei der Strukturierung waren: $l_{\text{Linien}} = 100 \mu\text{m}$, $d_{\text{Linien}} = 1 \mu\text{m}$, $d_{1/e} = 0.6 \mu\text{m}$, $v = 15 \text{ mm s}^{-1}$, $a = 150 \text{ mm s}^{-2}$, $P = 25\text{-}5 \text{ mW}$.

Die Berechnung der spezifischen Oberfläche stellt nur eine grobe Abschätzung dar, die keine genaue Bestimmung der absoluten spezifischen Oberflächen erlaubt. Es wird bei der Berechnung beispielsweise nicht berücksichtigt, dass die Partikel sich berühren und so die Oberfläche aufgrund der Kontaktstellen kleiner sein müsste. Auf der anderen Seite wird von einer monodispersen Partikelgrößenverteilung ausgegangen. Da die vorliegenden Nanopartikel nicht monodispers sind, sollte die spezifische Oberfläche größer sein. Dennoch ist die hier berechnete spezifische Oberfläche ein gutes relatives Maß mit dem die Veränderung der Oberfläche durch die Laserbearbeitung beurteilt werden kann.

Optische Eigenschaften

Bei der Betrachtung der strukturierten Proben fällt auf, dass die Blöcke in unterschiedlichen Farben schimmern. Je nach Blickwinkel ändert sich teilweise die Farbe. Blöcke mit hoher Laserleistung erscheinen dunkel. Dies ist auch im Lichtmikroskop zu erkennen. Abbildung 4.23 (a) zeigt eine Übersicht von 9 Blöcken, die jeweils eine Größe von $(100 \times 100) \mu\text{m}^2$ haben. Der Linienabstand beträgt $1 \mu\text{m}$ und der $1/e$ Spotdurchmesser $0.6 \mu\text{m}$. Die Leistung variiert von Block zu Block um 5 mW im Bereich von 5 bis 45 mW und ist innerhalb eines Blockes konstant. Anhand der Lichtmikroskop-Aufnahme ist gut zu erkennen, dass sich die Farbe der laserbearbeiteten Blöcke mit der Leistung ändert.

Ergebnisse und Diskussion

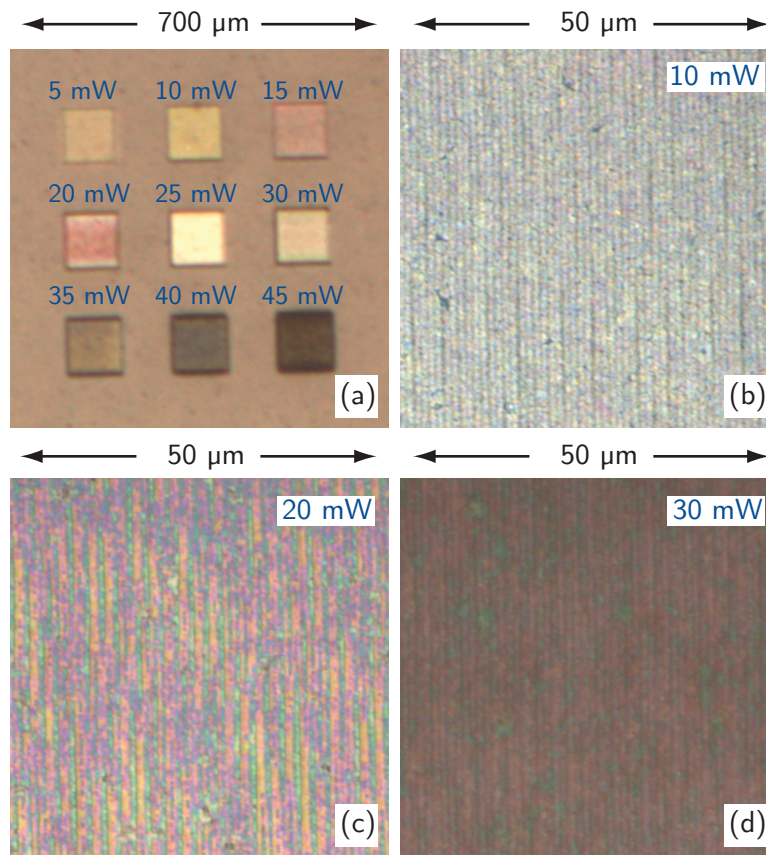


Abbildung 4.23: Lichtmikroskop-Aufnahmen von $(100 \times 100) \mu\text{m}^2$ großen Blöcken, die bei verschiedenen Leistungen hergestellt wurden. Vor der Aufnahme wurde ein Weißabgleich durchgeführt. Die verwendeten Parameter bei der Strukturierung waren: $d_{\text{Linien}} = 1 \mu\text{m}$, $d_{1/e} = 0.6 \mu\text{m}$, $v = 15 \text{ mm s}^{-1}$, $a = 150 \text{ mm s}^{-2}$, $P = 5\text{-}45 \text{ mW}$ (a), $P = 10 \text{ mW}$ (b), $P = 20 \text{ mW}$ (c) und $P = 30 \text{ mW}$ (d).

Bei Leistungen von 15 und 20 mW weisen die Blöcke eine Rotfärbung auf. Der Block bei 25 mW reflektiert sehr stark und erscheint hell. Ab Leistungen von 35 mW werden die Blöcke dunkler. In den Detailaufnahmen lassen sich bei Leistungen von 10 bis 30 mW die einzelnen Linien gut unterscheiden (Abbildung 4.23 (c)-(d)). Auch hier ist deutlich eine Farbänderung zu sehen. Während der Block, der bei 10 mW strukturiert wurde, hellgrau erscheint, ist der Block bei 30 mW dunkelrot und enthält grüne Bereiche. Der 20 mW Block erscheint in verschiedenen Farben von blau bis orange.

Die optischen Eigenschaften wurden mithilfe eines Mikroskop-Spektrometers genauer untersucht. Dazu wurde auf jedem Block mit einer Messfeldgröße von ca. $(80 \times 80) \mu\text{m}^2$ die Transmission und die Reflexion in Abhängigkeit von der Lichtwellenlänge im Bereich von 400 bis

4.1 Strukturierung von Titandioxid-Nanopartikelschichten

900 nm gemessen. Abbildung 4.24 zeigt die Transmissions- und Reflexions-spektren der Probe aus Abbildung 4.23. Im Wellenlängenbereich von 400 bis 550 nm liegt die Transmission der nativen Probe bei über 80 %. Oberhalb einer Wellenlänge von 550 nm nimmt die Transmission bis auf 95 % zu. Einen ähnlichen Verlauf zeigt die Transmission der lasergesinterten Blöcke, allerdings ist je nach verwendeter Laserleistung die Transmission geringer. Die niedrigste Transmission zeigt die Probe bei 20 mW. Bei einer Wellenlänge von 400 nm beträgt sie 40 % und steigt bis 72 % bei 900 nm an. In Tabelle 4.5 ist die über den gemessenen Wellenlängenbereich von 400 bis 900 nm gemittelte Reflexion, Transmission und Absorption in Abhängigkeit von der Laserleistung aufgeführt. Die Absorption (A) lässt sich aus der gemittelten Transmission (T) und der gemittelten Reflexion (R) berechnen:

$$A = 100\% - T - R \quad (4.7)$$

Es ist zu erkennen, dass mit steigender Leistung von 5 bis 20 mW die mittlere Transmission von 89.9 % bis zu 58.7 % ab und die Absorption von 3.0 % bis zu 25.6 % zunimmt. Ab einer Leistung von 25 mW steigt die Transmission bis auf 83.2 % bei 30 mW an und fällt wieder bis auf 64.6 % bei 45 mW ab.

Tabelle 4.5: Über den Wellenlängenbereich von 400 bis 900 nm gemittelte Reflexion, Transmission und Absorption.

Leistung [mW]	Reflexion [%]	Transmission [%]	Absorption [%]
nativ	4.6	88.2	7.2
5	7.1	89.9	3
10	11.1	70.1	18.8
15	10.6	62.5	26.9
20	15.7	58.7	25.6
25	13.4	75.9	10.7
30	6.2	83.2	10.6
35	2.6	81.5	15.9
40	2.6	74.4	23.0
45	2.2	64.6	33.2

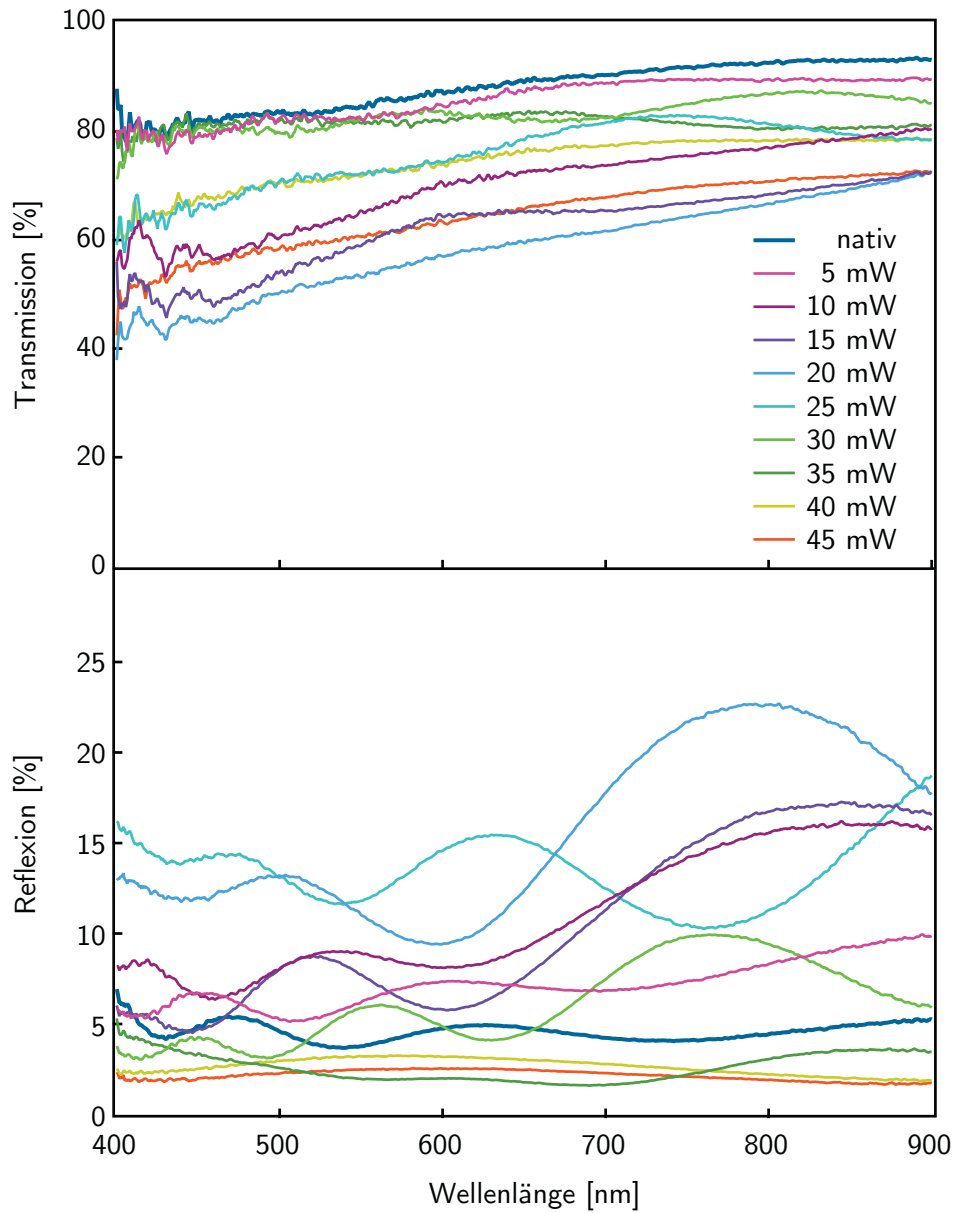


Abbildung 4.24: Transmissions- und Reflexions-Spektren von $(100 \times 100) \mu\text{m}^2$ großen Blöcken verschiedener Leistung. Die verwendeten Parameter bei der Strukturierung waren: $d_{\text{Linien}} = 1 \mu\text{m}$, $d_{1/e} = 0.6 \mu\text{m}$, $v = 15 \text{ mm s}^{-1}$, $a = 150 \text{ mm s}^{-2}$, $P = 5\text{-}45 \text{ mW}$.

Die Reflexion variiert stark in Abhängigkeit von der verwendeten Laserleistung. Allgemein weisen die Blöcke eine Reflexion unter 20% auf, mit Ausnahme des Blocks, der bei einer Leistung von 20mW strukturiert wurde. Hier ist bei einer Wellenlänge von 690nm die Reflexion

4.1 Strukturierung von Titandioxid-Nanopartikelschichten

maximal und beträgt 23%. Die niedrigste Reflexion haben die Blöcke, die bei Leistungen von 35 bis 45 mW erzeugt wurden. Sie liegt unter 3% (vgl. Tabelle 4.5). Auffällig ist, dass in den Reflexions-Spektren bei verschiedenen Wellenlängen Maxima zu erkennen sind. Somit ist die Reflexion der einzelnen Blöcke stark von der Wellenlänge abhängig. In Tabelle 4.6 ist die Wellenlänge aufgeführt, bei der die Reflexion für die verwendeten Laserleistungen ein Maximum aufweist. Es ist direkt erkennbar, dass bei keinem Block ein Maximum im Bereich von gelbem und rotem Licht vorhanden ist. Die meisten Blöcke reflektieren besonders stark im violetten und nahem Infrarot (NIR)-Bereich. Bei den meisten Laserleistungen treten drei Maxima auf, nur die Blöcke, die mit Leistungen über 35 mW erzeugt wurden, besitzen ein Maximum. Bei diesen Blöcken ist die Reflexion nahezu unabhängig von der Wellenlänge.

Tabelle 4.6: Bereiche mit höchster Reflexion in den bei verschiedenen Laserleistungen erzeugten Blockstrukturen. Neben der Wellenlänge, bei der die Reflektivität ein Maximum erreicht, ist die Größe des Peaks in Klammern angegeben: sehr klein (kk), klein (k), mittel (m), groß (g) und sehr groß (gg).

Leistung [mW]	Wellenlänge der maximalen Reflexion [nm]						
	violett (380-420)	blau (420-490)	grün (490-575)	gelb (575-585)	orange (585-650)	rot (650-750)	NIR (750-2500)
nativ	400 (m)	470 (k)	-	-	620 (kk)	-	-
5	-	450 (k)	-	-	600 (kk)	-	900 (kk)
10	-	420 (k)	530 (m)	-	-	-	840 (g)
15	410 (k)	-	520 (m)	-	-	-	850 (gg)
20	400 (k)	-	500 (k)	-	-	-	790 (gg)
25	400 (m)	470 (k)	-	-	630 (g)	-	900 (gg)
30	-	445 (k)	560 (m)	-	-	-	760 (g)
35	400 (k)	-	-	-	610 (kk)	-	850 (kk)
40	-	-	550 (kk)	-	-	-	-
45	-	-	-	-	600 (kk)	-	-

Ergebnisse und Diskussion

Durch die großflächige Laserbearbeitung lässt sich die wellenlängenabhängige Reflexion verändern. Dies kann eine Folge von Streuungs- und Beugungseffekten sein. Bei der nativen Nanopartikelschicht sind die Strukturen mit 10 nm ca. 40 bis 80 mal kleiner als die Wellenlänge des Lichtes. Durch die Laserstrukturierung werden zum einen die Partikel größer, zum anderen werden durch Linienmuster regelmäßige Strukturen erzeugt, die je nach Linienabstand in der gleichen Größenordnung, kleiner bzw. größer als die Wellenlänge des Lichtes sind. Während bei den Nanopartikeln wahrscheinlich eher Rayleigh-Streuung bzw. Mie-Streuung auftritt, kann es bei den erzeugten Strukturen zu Beugungseffekten kommen. Sind die Partikel in der Größenordnung der Wellenlänge des Lichts, spricht man von Mie-Streuung, sind sie sehr viel kleiner, spricht man von Rayleigh-Streuung. Rayleigh- und Mie-Streuung sind wellenlängenabhängig. Linienstrukturen können für das Licht wie ein Beugungsgitter wirken. Durch die Beugung am Gitter kommt es zu Interferenzen. Bei Laserleistungen bis 30 mW versintern die bearbeiteten Bereiche unterschiedlich stark und es treten unterschiedlich breite Linien auf (vgl. Abbildung 4.19). Somit werden die verschiedenen Wellenlängen unterschiedlich gebeugt und es kommt zu konstruktiven und destruktiven Interferenzen, wodurch bei verschiedenen Wellenlängen Maxima und Minima in der Reflexion auftreten können. Ab 35 mW sind keine strukturierten Linien mehr auszumachen. Es haben sich Netzstrukturen gebildet, die keine regelmäßige Struktur aufweisen. Außerdem sind diese Strukturen deutlich kleiner als die Wellenlänge des Lichtes. Daher kommt es wahrscheinlich nicht zu Beugungseffekten, wodurch eine wellenlängenabhängige Reflexion nicht mehr beobachtet werden kann. Durch die Feinstruktur und die damit verbundene raue Oberfläche wird das Licht wahrscheinlich diffus gestreut, so dass mithilfe des Mikroskop-Spektrometers nur eine niedrige Reflexion von unter 3% gemessen werden kann.

Neben Streuungs- und Beugungseffekten, die von der Morphologie der Oberfläche abhängig sind, kann auch eine Änderung des Brechungsindex durch die Umwandlung von Anatas zu Rutil für die veränderte Reflexion verantwortlich sein. Anatas hat einen Brechungsindex von 2.59 und Rutil einen von 2.65 bei 546 nm [274]. Der Brechungsindex ist zudem auch wellenlängenabhängig. Durch die Bestrahlung mit UV-Licht während der Laserbearbeitung kann das Titandioxid auch zu Ti_2O_3 reduziert werden, welches dunkelblau ist [275, 276]. Die wellenlängen-

4.1 Strukturierung von Titandioxid-Nanopartikelschichten

genabhängige Reflexion der verschiedenen Blöcke kann somit neben den geometrischen Beugungseffekten auch von anderen Faktoren abhängen und kann daher auf Basis der vorliegenden Ergebnisse nicht vollständig erklärt werden.

Kristallstruktur

Die Änderung der Kristallstruktur bei der großflächigen Laserbearbeitung wurde ebenfalls mithilfe der Raman-Spektroskopie untersucht. Dazu wurden auf Linienblöcken, die bei einem Linienableitabstand von $1\mu\text{m}$ und Leistungen von 5 bis 35 mW strukturiert wurden, Raman-Spektren gemessen (siehe Abbildung 4.25). Beim Vergleich der Spektren fallen mehrere Einzelheiten auf. Die Peaks der Anatas-Banden werden mit zunehmender Laserleistung kleiner. Während bei der nativen Probe und bei Leistungen bis 10 mW Anatas-Banden zu erkennen sind, existieren oberhalb von 15 mW nur noch Rutil-Banden. Die Intensität der Rutil-Banden nimmt zunächst zu. Bei 15 mW haben die Banden die höchste Intensität. Oberhalb von 15 mW nimmt die Intensität wieder ab. Neben der Intensitätsänderung ist eine Verschiebung der Peak-Positionen zu sehen. In Tabelle 4.7 sind die gemessenen Peak-Positionen in Abhängigkeit von der Laserleistung dargestellt. Besonders bei den Rutil-Banden ist eine deutliche Rotverschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen zu erkennen, während bei den Anatas-Peaks die Position näherungsweise konstant bleibt. Diese Rotverschiebung der Rutil-Peaks kann auf größer werdende Kristallite oder eine Reduktion des Titandioxids hindeuten. Parker et al. konnten zeigen, dass der E_g -Peak von Rutil bei 447cm^{-1} mit abnehmendem Sauerstoff-Anteil zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben wird [277]. Mit steigender Laserleistung verschiebt sich dieser Peak von 447cm^{-1} bei 10 mW bis hin zu 441cm^{-1} bei 35 mW. Dies kann ein Hinweis darauf sein, dass neben der Umwandlung von Anatas zu Rutil weitere Titanoxide, wie beispielsweise Ti_2O_3 , gebildet werden. Diese haben im Gegensatz zu Titandioxid eine blaue Farbe, was gut mit den beobachteten optischen Eigenschaften übereinstimmt.

Die Halbwertsbreite (FWHM) des E_g -Peaks (Anatas, 144cm^{-1}) ändert sich in Abhängigkeit von der Kristallitgröße. Somit kann die Kristallitgröße aus den Raman-Spektren mithilfe der Daten von Gupta et al. und Balaji et al. zusätzlich zur XRD-Analyse ermittelt werden [278,

Ergebnisse und Diskussion

279]. In Tabelle 4.8 sind die Halbwertsbreiten und die sich daraus ergebenden Kristallitgrößen dargestellt. In der nativen Schicht beträgt die Kristallitgröße 7 nm, was gut mit der Kristallitgröße übereinstimmt, die mittels XRD bestimmt wurde (vgl. Tabelle 4.9). Die Kristallitgröße nimmt mit steigender Laserleistung bis auf 22 nm bei 25 mW zu.

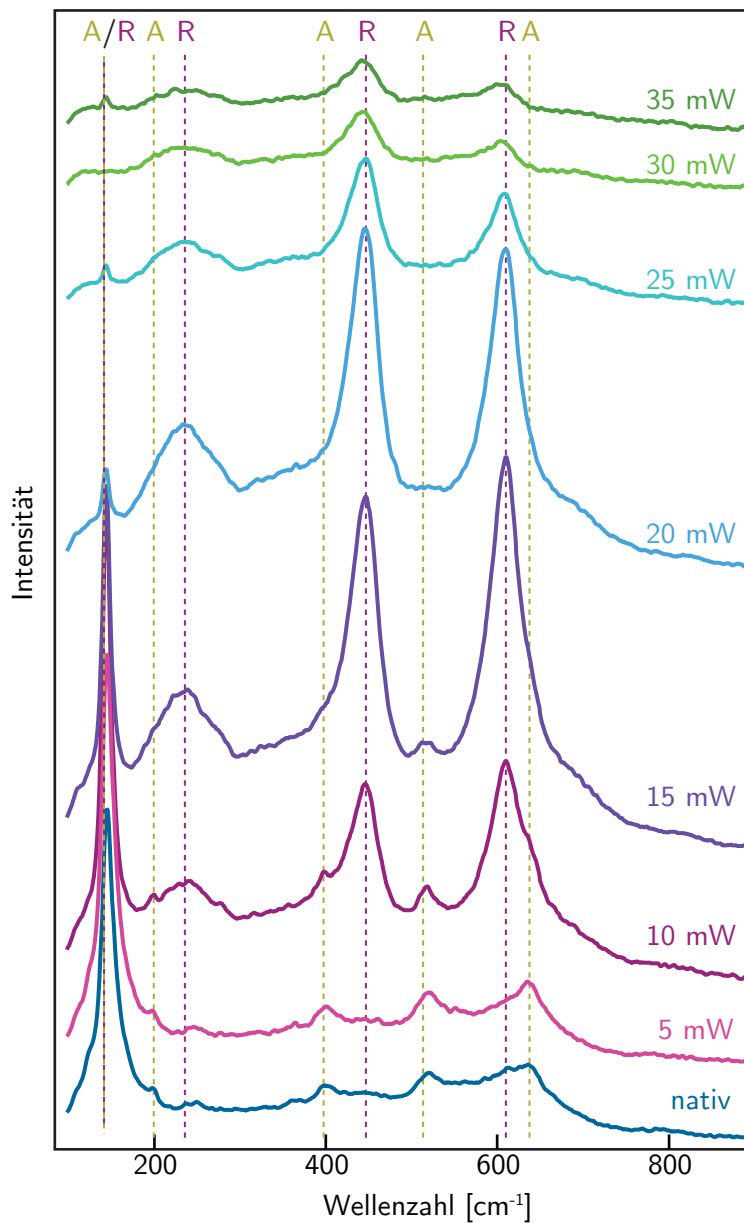


Abbildung 4.25: Raman-Spektren von Blockstrukturen, die bei verschiedenen Leistungen hergestellt wurden. Zum Vergleich ist das Spektrum der nativen Schicht eingefügt. Die verwendeten Parameter bei der Strukturierung waren: $l_{\text{Linien}} = 0.5 \text{ mm}$, $d_{\text{Linien}} = 1 \mu\text{m}$, $d_{1/e} = 0.6 \mu\text{m}$, $v = 15 \text{ mm s}^{-1}$, $a = 150 \text{ mm s}^{-2}$, $P = 5\text{-}35 \text{ mW}$. R steht für Rutil, A für Anatase.

4.1 Strukturierung von Titandioxid-Nanopartikelschichten

Tabelle 4.7: Peak-Positionen der Raman-Banden von Anatas und Rutil in Abhängigkeit von der Laserleistung. Die Literaturwerte für die entsprechenden Einkristalle nach [271] für Anatas und [272] für Rutil sind in Klammern angegeben.

Leistung [mW]	Peak Position [cm^{-1}]								
	Anatas					Rutil			
	E_g (144)	E_g (197)	B_{1g} (399)	A_{1g}, B_{1g} (519)	E_g (639)	B_{1g} (143)	com. (235)	E_g (447)	A_{1g} (612)
nativ	144	197	399	520	636	144	239	-	611
5	144	197	400	520	634	144	-	-	-
10	144	200	397	517	-	144	240	447	609
15	-	-	-	516	-	144	239	447	609
20	-	-	-	-	-	144	234	445	609
25	-	-	-	-	-	143	233	444	608
30	-	-	-	-	-	-	234	441	604
35	-	-	-	-	-	-	230	441	600

Auffällig ist, dass für den E_g -Peak keine Verschiebung beobachtet wird. Anhand der Daten von Gupta et al. und Balaji et al. sollte auch eine Verschiebung des E_g -Peaks zu sehen sein. Die Änderung der Halbwertsbreite kann auch durch die Umwandlung von Anatas zu Rutil zustande kommen.

Tabelle 4.8: Halbwertsbreite (FWHM) der Raman-Bande bei 144 cm^{-1} und Kristallitgröße nach [278, 279] in Abhängigkeit von der Laserleistung.

Leistung [mW]	FWHM [cm^{-1}]	Kristallitgröße [nm]
nativ	18	7
5	17	8
10	12	12
15	11	13
20	7	22
25	7	22

Ergebnisse und Diskussion

Die Anatas- und Rutil-Anteile, die Kristallitgrößen sowie die Gitterkonstanten wurden mithilfe der Röntgenbeugung bestimmt.* Dazu wurden $(1 \times 1) \text{ cm}^2$ große Proben vollständig strukturiert. Der Linienabstand betrug $1 \mu\text{m}$ und die Leistung war konstant. Es wurden je nach Probe Leistungen von 5 bis 40 mW verwendet. Bei der Messung wurde die jeweilige Probe vollständig mit Röntgenstrahlung unter einem Winkel von 1° bestrahlt. Dieser streifende Einfall war aufgrund der geringen Schichtdicke notwendig. Die Phasenanteile und die Gitterkonstanten wurden durch Vergleich mit Datenbanken (ICDD-Nr. 021-1272 für Anatas und ICDD-Nr. 021-1276 für Rutil) bestimmt und die Kristallitgrößen-Bestimmung erfolgte mittels Rietveld-Verfeinerung. Abbildung 4.26 zeigt beispielhaft das Diffraktogramm einer Probe, die bei 15 mW strukturiert worden ist. Es sind Peaks von Anatas und Rutil zu erkennen. Im Bereich von 15 bis 40° ist der Halo-Peak des Glases zu sehen. Im Vergleich zum Diffraktogramm der nativen Probe (vgl. Abbildung 4.5) heben sich die Peaks deutlich vom Untergrundrauschen ab. Dies kann auf größere Partikel zurückgeführt werden. Je größer die Partikel sind, desto schärfer sind die Peaks.

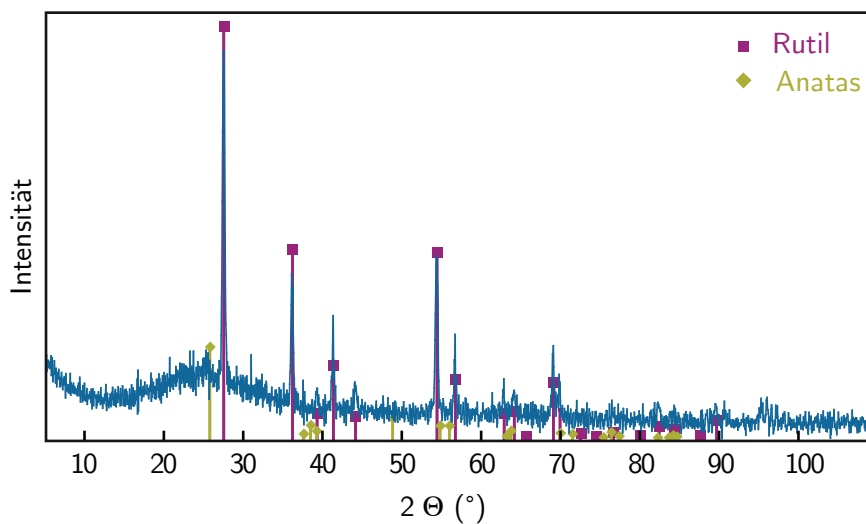


Abbildung 4.26: Diffraktogramm einer Probe, die mit 15 mW strukturiert wurde. Die verwendeten Parameter bei der Strukturierung waren: $l_{\text{Linien}} = 11 \text{ mm}$, $d_{\text{Linien}} = 1 \mu\text{m}$, $d_{1/e} = 0.6 \mu\text{m}$, $v = 15 \text{ mm s}^{-1}$, $a = 150 \text{ mm s}^{-2}$, $P = 15 \text{ mW}$.

(*) Die Messungen und die Rietveld-Analyse wurde von Herrn Dr. Prymak, Institut für Anorganische Chemie, Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

4.1 Strukturierung von Titandioxid-Nanopartikelschichten

In Tabelle 4.9 sind die Phasenanteile, Kristallitgrößen und Gitterkonstanten der laserbearbeiteten Proben aufgeführt. Aufgrund der dünnen Nanopartikelschichten ergeben sich nur schwachen Peakprofile, die die Analyse der Daten erschweren. Die gezeigten Daten sind daher mit hohen Fehlern belastet. Trotzdem ist zu erkennen, dass der Rutil-Anteil tendenziell mit der Laserleistung zunimmt, während der Anatas-Anteil abnimmt. Ab einer Laserleistung von 30 mW ist nur noch Rutil vorhanden. Die erhaltenen Gitterkonstanten von Anatas und Rutil sind annähernd konstant und entsprechen in guter Näherung den Literaturwerten von $a=3.785\text{ \AA}$ und $c=9.514\text{ \AA}$ für Anatas und $a=4.5929\text{ \AA}$ und $c=2.9591\text{ \AA}$ für Rutil [83, 87]. Die Kristallitgröße von Anatas verändert sich kaum, sie liegt mit 7 bis 9 nm in der Größe der Nanopartikel. Die Kristallite in der Rutil-Phase sind ungefähr viermal größer als die Kristallite von Anatas.

Tabelle 4.9: Phasenanteile, Gitterkonstanten und Kristallitgrößen der laserbearbeiteten Proben. Die Literaturwerte der Gitterkonstanten sind kursiv angegeben [83, 87].

Leistung [mW]	Anteil [%]		Kristallitgröße [nm]		Gitterkonstante a [\AA]		Gitterkonstante c [\AA]	
	Anatas	Rutil	Anatas	Rutil	Anatas	Rutil	Anatas	Rutil
					<i>3.785</i>	<i>4.5929</i>	<i>9.514</i>	<i>2.9591</i>
nativ	89	11	9	37	3.782	4.601	9.52	2.949
5	90	10	7	45	3.778	4.595	9.51	2.961
10	75	25	7	30	3.79	4.59	9.47	2.96
15	3	97	35	43	3.802	4.594	9.58	2.931
20	40	60	7	30	3.88	4.59	8.4	2.96
25	55	45	9	27	3.783	4.592	9.5	2.96
30	0	100	-	19	-	4.595	-	2.955
40	0	100	-	14	-	4.599	-	2.963

Ergebnisse und Diskussion

Mithilfe der XRD-, Reflexions- und REM-Messungen lassen sich die Intensitätsveränderungen der Raman-Banden erklären. Die Intensität der Raman-Banden ändert sich annähernd linear mit der Partikelgröße [280]. Swamy, Muddle und Dai konnten außerdem zeigen, dass mit abnehmender Kristallitgröße die Intensität der Peaks nicht nur kleiner wird, sondern dass die Peaks auch zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben werden [281]. Anhand von REM-Aufnahmen konnte gezeigt werden, dass die Partikel zu Aggregaten versintern, die dann mit zunehmender Laserintensität zunächst größer werden. Die Änderung der Halbwertsbreite des Peaks bei 144 cm^{-1} und der XRD-Daten deuten auf eine Zunahme der Kristallitgröße mit zunehmender Laserleistung bis zu 15 mW hin. Oberhalb von 15 mW nimmt die Kristallitgröße mit steigender Laserleistung wieder ab. Dies können Gründe dafür sein, dass die Intensität der Raman-Banden bis zu einer Leistung von 15 mW zunimmt und oberhalb von 15 mW wieder abnimmt. Ein weiterer Grund für die Intensitätsänderung kann die unterschiedliche Reflexion der Blöcke, die bei verschiedenen Laserleistungen erzeugt wurden, sein. Je höher die Reflexion ist, desto größer ist die Intensität der Raman-Peaks. Wie in Tabelle 4.5 gezeigt ist, nimmt die Reflexion mit zunehmender Laserleistung bis 20 mW zu und oberhalb von 20 mW wieder ab. Bei Leistungen oberhalb von 30 mW liegt die Reflexion unter 10 %. Dies kann die geringe Intensität der Blöcke, die bei 30 und 35 mW erzeugt wurden, erklären.

Chemische Zusammensetzung

Um Änderungen in der chemischen Zusammensetzung der Nanopartikelschicht durch die Laserbearbeitung zu charakterisieren, wurde die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) verwendet. XPS liefert Informationen über die chemische Umgebung, Bindungszustände und Oxidationsstufen. So lässt sich beispielsweise unterscheiden ob TiO_2 oder Ti_2O_3 vorhanden ist. Auch Hydroxyl-Gruppen an der Oberfläche lassen sich so charakterisieren. Für die Messungen wurden Linienblöcke mit einer Größe von $(100 \times 100)\mu\text{m}^2$ bei einem Linienabstand von $1\mu\text{m}$ erzeugt. Die Beschleunigung betrug 150 mms^{-2} und die eingestellte Schreibgeschwindigkeit 15 mms^{-1} . Innerhalb eines Blockes war die Leistung konstant und wurde von Block zu Block um 5 mW im Bereich von 5 bis 45 mW variiert. Von jedem Block und von der nativen Schicht

4.1 Strukturierung von Titandioxid-Nanopartikelschichten

wurden XPS-Spektren aufgenommen.* Um Informationen von tieferliegenden Bereichen zu erhalten, wurden die Proben mit Argon-Ionen gesputtert und anschließend die gleichen Bereiche erneut gemessen. Abbildung 4.27 zeigt die XPS-Spektren für Titan, Sauerstoff und Silicium. Die mitgemessene Kohlenstoff 1s-Region zeigt außer Rauschen keine Peaks und keine Änderung in Abhängigkeit von der Laserleistung und ist daher nicht dargestellt. Es wurde bei Titan der 2p-, bei Sauerstoff der 1s- und bei Silicium der 2p-Peak ausgewählt.

Der Titan 2p-Peak spaltet sich zu einem Dublett auf. Dieses Dublett ist in Abbildung 4.27 (a) mit $Ti2p_{1/2}$ und $Ti2p_{3/2}$ markiert. Der Literaturwert der Spinbahnaufspaltung von Rutil beträgt $5.6 \pm 0.2 \text{ eV}$ [282] und das erwartete Intensitätsverhältnis der Zustände 1:2 [283]. Jedoch lassen sich in der Literatur für Nanopartikel auch Intensitätsverhältnisse von über 1:2 finden [284]. Es ist zu erkennen, dass die Titan 2p-Peaks mit zunehmender Laserleistung zu höheren Bindungsenergien hin verschoben werden. Der Sauerstoff 1s-Peak spaltet nicht zu einem Dublett auf. In den gemessenen Spektren (Abbildung 4.27 (b)) sind allerdings je nach Laserleistung drei Peaks zu sehen. Diese sind mit O 1s(I), O 1s(II) und O 1s(III) gekennzeichnet und deuten auf verschiedene Sauerstoff-Spezies hin. Die Intensität von O 1s(I) nimmt mit der Laserleistung ab und die Intensität von O 1s(III) nimmt mit der Laserleistung zu. In der nativen Probe und bei niedrigen Leistungen ist fast ausschließlich O 1s(I) zu erkennen. Des Weiteren fällt auf, dass der Peak von O 1s(III) bei hohen Laserleistung zu höheren Bindungsenergien verschoben ist. Bei hohen Laserleistungen ist die Intensität von O 1s(III) größer als von O 1s(I). In den Silicium-Spektren ist deutlich zu erkennen, dass der Silicium 2p-Peak erst bei Laserleistungen ab 20 mW erscheint. Die Intensität nimmt mit steigender Laserleistung zu.

Zur genaueren Analyse wurden die Flächen unter den Peaks gefittet. Mithilfe der absoluten Flächen kann die relative Elementkonzentration bestimmt werden. Auch das Intensitätsverhältnis der Spinaufspaltung der Titan 2p-Peaks lässt sich so bestimmen. Die Fits wurden mithilfe des Programms *Multipak* (PHI) unter Verwendung einer Gauss-Lorentz-Funktion mit einem Shirley-Untergrund durchgeführt. Dabei wurden die Bindungsenergie, Peakhöhe und Halbwertsbreite so angepasst, dass die gefitteten Flächen die Flächen unter den Kurven gut ausfüllen.

(*) Die Messungen wurden von Herrn Marc Thomas im ICAN, Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

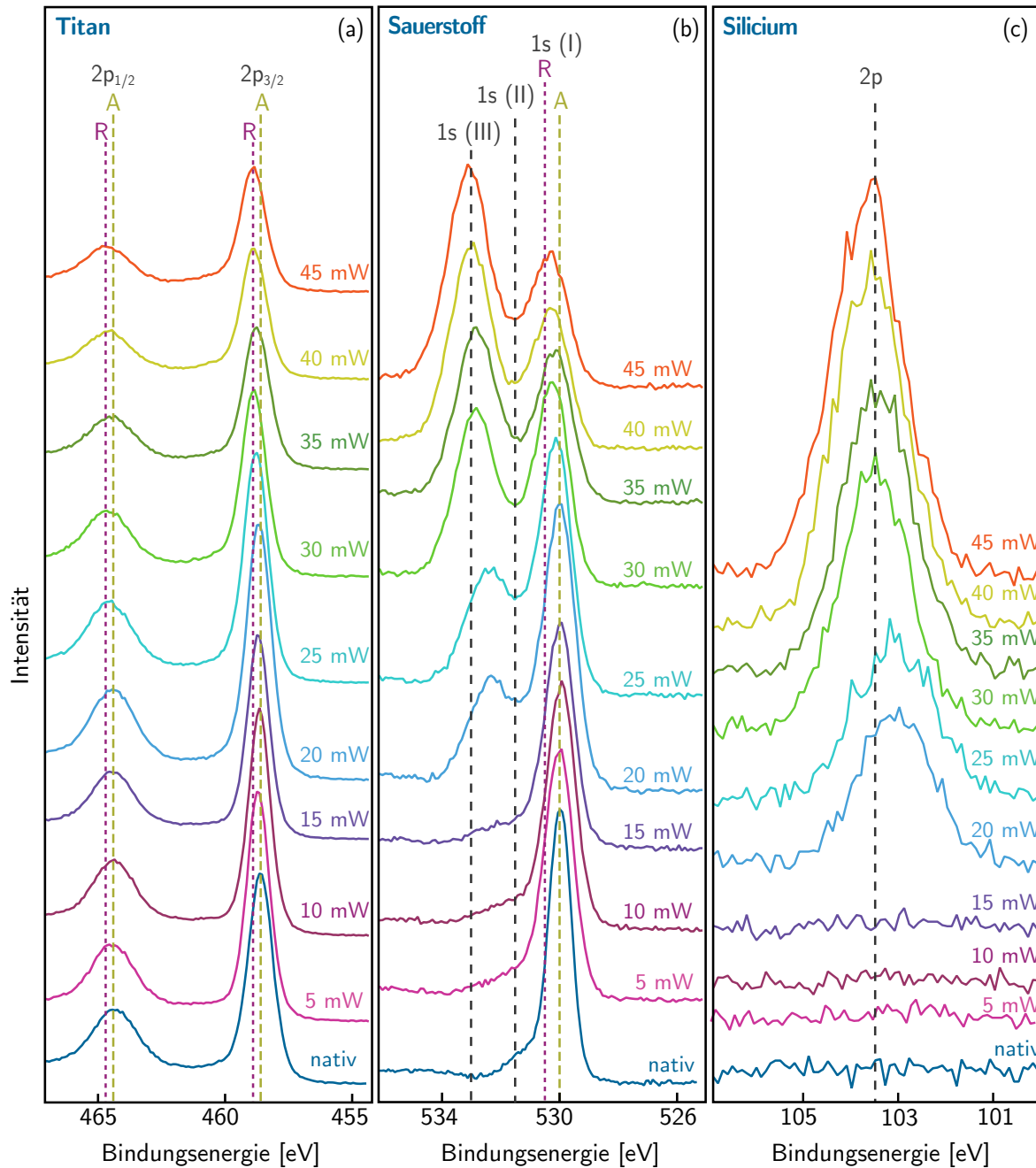


Abbildung 4.27: Ti2p- (a), O1s- (b) und Si2p- (c) XPS-Spektren von Blöcken, die bei verschiedenen Leistungen strukturiert wurden. Die verwendeten Parameter bei der Strukturierung waren: $l_{Linien}=100\mu\text{m}$, $d_{Linien}=1\mu\text{m}$, $d_{1/e}=0.6\mu\text{m}$, $v=15\text{mm s}^{-1}$, $a=150\text{mm s}^{-2}$, $P=5\text{-}45\text{mW}$. Im Ti-Spektrum ist die Spinaufspaltung in $2p_{1/2}$ und $2p_{3/2}$, im O-Spektrum die Peaks der verschiedenen Sauerstoff-Spezies $O1s(I)$, $O1s(II)$ und $O1s(III)$ und im Si-Spektrum der 2p-Peak zu erkennen. A steht für Anatas, R für Rutil.

4.1 Strukturierung von Titandioxid-Nanopartikelschichten

Abbildung 4.28 zeigt beispielhaft das Titan 2p-, Sauerstoff 1s- und Silicium 2p-Spektrum von einer Blockstruktur, die mit 30 mW erzeugt wurde. In die Spektren sind die Fits der Peaks farbig eingezeichnet. Die schwarze Linie kennzeichnet den Shirley-Untergrund. Da während der Messung ein Neutralisator eingesetzt wurde, sind die Spektren zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben. Für die Auswertung wurde daher das Ti2p-Spektrum des Blocks, der bei 40 mW erzeugt wurde, als Referenz ausgewählt. Anhand der XRD-Daten konnte gezeigt werden, dass bei dieser Leistung nur Rutil vorliegt. Die Ti2p-Peaks von Anatas und Rutil zeigen unterschiedliche Bindungsenergien: Der Ti $2p_{3/2}$ -Peak von Anatas liegt bei 458.6 eV, der Ti $2p_{3/2}$ -Peak von Rutil bei 458.9 eV [285]. Die gemessene Bindungsenergie des Ti $2p_{3/2}$ -Peaks des Referenzspektrums beträgt 457.6 eV. Somit sind die gemessenen Bindungsenergien um 1.3 eV niedriger als die Literaturwerte. Da alle Spektren auf einer Probe während einer Messung aufgenommen wurden, werden alle Spektren um 1.3 eV zu höheren Bindungsenergien hin verschoben.

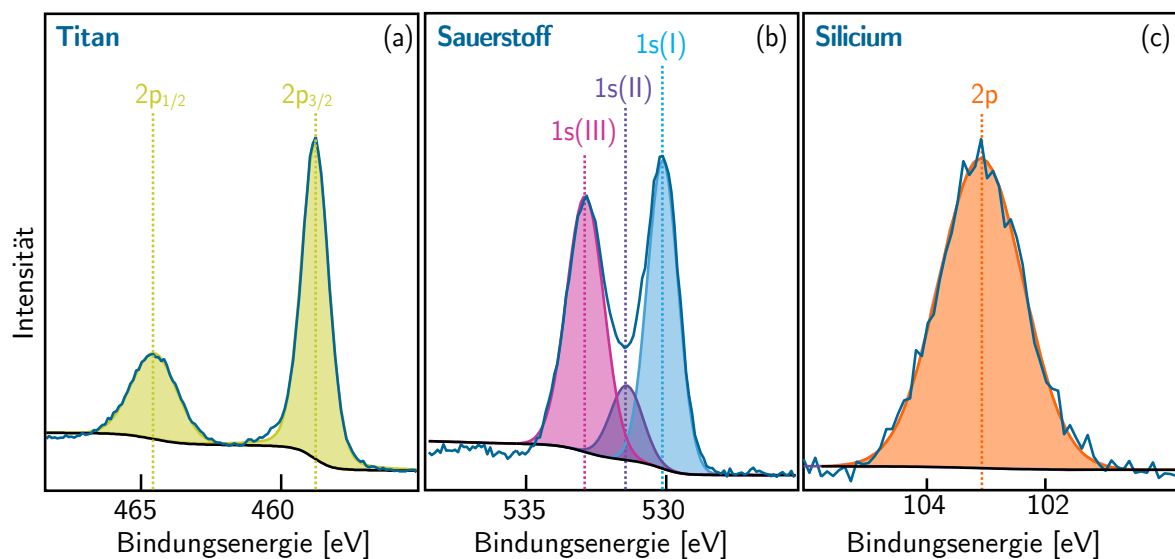


Abbildung 4.28: Ti2p- (a), O1s- (b) und Si2p- (c) XPS-Spektren mit angefitzten Peaks von Blöcken, die bei einer Leistung von 30 mW strukturiert wurden. Im Ti2p-Spektrum ist die Spinaufspaltung in $2p_{1/2}$ und $2p_{3/2}$ angefitzt, im O1s-Spektrum die verschiedenen Sauerstoff-Spezies von O1s(I), O1s(II) und O1s(III) und im Si2p-Spektrum der Si2p-Peak. Die verwendeten Parameter bei der Strukturierung waren: $l_{\text{Linien}} = 100 \mu\text{m}$, $d_{\text{Linien}} = 1 \mu\text{m}$, $d_{1/e} = 0.6 \mu\text{m}$, $v = 15 \text{ mm s}^{-1}$, $a = 150 \text{ mm s}^{-2}$, $P = 30 \text{ mW}$.

Ergebnisse und Diskussion

In Tabelle 4.10 sind die Flächenanteile, Bindungsenergien und Halbwertsbreiten für die Ti2p-Peaks dargestellt, die aus den Fits ermittelt worden sind. Die Anteile der Spinaufspaltung sind bei verschiedenen Laserleistungen annähernd konstant. Das Intensitätsverhältnis der Spinaufspaltung liegt bei 1:2.4-2.5 und ist somit höher als das theoretisch berechnete. Die Spinaufspaltung verändert sich nicht bei den betrachteten Laserleistungen. Sie beträgt 5.7 eV und passt gut zu den Literaturwerten mit 5.6 ± 0.2 eV [282]. Die Halbwertsbreite liegt für den $2p_{1/2}$ -Peak im Bereich von 1.8 bis 2.0 eV und für den $2p_{3/2}$ -Peak bei 1.0 bis 1.2 eV. Auch diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur: 2.0 eV für $2p_{1/2}$ - und 1.2 eV für den $2p_{3/2}$ -Peak [286]. Die Bindungsenergien von $2p_{3/2}$ liegen im Bereich von 458.6 und 458.9 eV. Sie stimmen nach der Korrektur aufgrund der Neutralisation mit den Literaturwerten für Anatas (458.6 eV) und Rutil (458.9 eV) überein [285]. Auch wenn die Verschiebung zu höheren Bindungsenergien mit steigender Laserleistung im Bereich der spektralen Auflösung (0.5 eV) liegt, lässt sich die Umwandlung von Anatas zu Rutil erkennen, die schon anhand der XRD- und Raman-Daten gezeigt wurde.

Tabelle 4.10: Aus den Fits ermittelte Flächenanteile und Bindungsenergien für Ti2p.

Leistung [mW]	Anteil [%]			Bindungsenergie [eV]			Halbwertsbreite [eV]	
	$2p_{1/2}$	$2p_{3/2}$	$2p_{3/2}/2p_{1/2}$	$2p_{1/2}$	$2p_{3/2}$	Δ	$2p_{1/2}$	$2p_{3/2}$
nativ	29.8	70.2	2.4	464.3	458.6	5.7	1.9	1.1
5	29.2	70.8	2.4	464.5	458.8	5.7	1.9	1.2
10	29.6	70.4	2.4	464.4	458.7	5.7	1.8	1.0
15	29.2	70.8	2.4	464.4	458.7	5.7	1.8	1.2
20	29.1	70.9	2.4	464.4	458.7	5.7	1.8	1.2
25	29.4	70.6	2.4	464.6	458.8	5.7	1.9	1.2
30	29.2	70.8	2.4	464.6	458.9	5.7	1.9	1.2
35	29.0	71.0	2.5	464.5	458.8	5.7	2.0	1.2
40	29.3	70.7	2.4	464.6	458.9	5.7	2.0	1.2
45	29.8	70.2	2.4	464.7	458.9	5.7	2.0	1.2

4.1 Strukturierung von Titandioxid-Nanopartikelschichten

In Tabelle 4.11 sind die Flächenanteile, Bindungsenergien und Halbwertsbreiten, die aus den Fits ermittelt worden sind, für die drei O 1s-Peaks dargestellt. Der Anteil des O 1s(I)-Peaks beträgt bei der nativen Probe 93.2% und nimmt mit steigender Laserleistung bis zu 30.7% ab. Der Anteil des O 1s(II)-Peaks bleibt im Bereich von 6.8 bis 8.9% näherungsweise konstant. Dementsprechend nimmt der Anteil des O 1s(III)-Peaks mit steigender Laserleistung zu (vgl. Abbildung 4.29). Die Bindungsenergien von O 1s(I) nehmen mit steigender Laserleistung von 529.9 bis 530.2 eV zu. Dies kann auf die Umwandlung von Anatas (530.0 eV) zu Rutil (530.5 eV) zurück geführt werden [285]. Die Bindungsenergie von O 1s(II) ist konstant bei 531.3 eV. Die Spezies O 1s(III) tritt erst ab einer Laserleistung von 20 mW auf. Die Bindungsenergie beträgt bei 20 mW 532.3 eV und steigt bis auf 533.1 eV bei 45 mW an. Die Halbwertsbreiten des O 1s(I)-Peaks liegen bei 1.2 eV, des O 1s(II)-Peaks bei 1.3 eV und des O 1s(III)-Peaks bei 1.5 eV.

Tabelle 4.11: Aus den Fits ermittelte Flächenanteile und Bindungsenergien für O 1s.

Leistung [mW]	Anteil [%]			Bindungsenergie [eV]			Halbwertsbreite [eV]		
	O 1s(I)	O 1s(II)	O 1s(III)	O 1s(I)	O 1s(II)	O 1s(III)	O 1s(I)	O 1s(II)	O 1s(III)
nativ	93.2	6.8	-	530.0	531.3	-	1.2	1.3	
5	93.3	6.7	-	529.9	531.3	-	1.2	1.3	
10	93.1	6.9	-	529.9	531.3	-	1.2	1.3	
15	93.0	7.0	-	529.9	531.3	-	1.2	1.3	
20	67.0	8.0	25.0	529.9	531.3	532.3	1.2	1.3	1.5
25	57.2	7.9	34.9	530.1	531.2	532.3	1.2	1.3	1.6
30	45.0	8.2	46.8	530.2	531.2	532.8	1.2	1.3	1.5
35	35.8	8.8	55.7	530.1	531.3	532.7	1.2	1.3	1.5
40	32.7	8.6	58.7	530.1	531.3	533.0	1.2	1.3	1.5
45	30.7	8.9	60.4	530.2	531.3	533.1	1.2	1.3	1.5

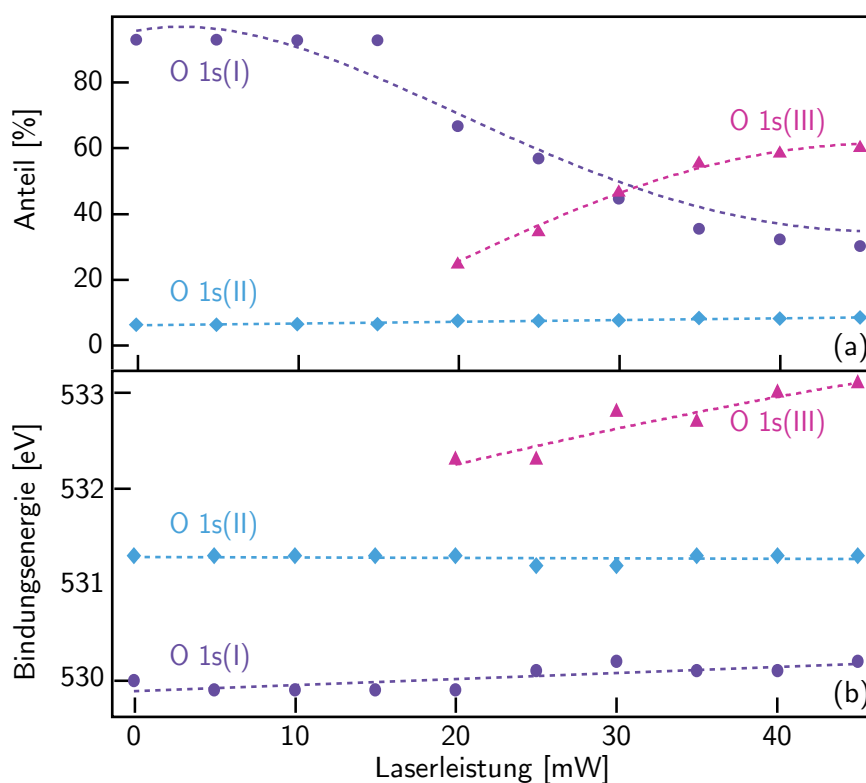


Abbildung 4.29: Anteile (a) und Bindungsenergien (b) der drei Sauerstoff-Spezies *O 1s(I)* (Punkt) und *O 1s(II)* (Raute) und *O 1s(III)* (Dreieck).

Das Auftreten der drei verschiedenen Sauerstoff-Peaks deutet auf verschiedene Sauerstoff-Spezies hin. Anhand von XPS-Spektren kann zwischen TiO_2 , Ti_2O_3 , Hydroxyl-Gruppen und adsorbiertem Wasser unterschieden werden [287]. Die Bindungsenergie von Sauerstoff in TiO_2 beträgt 530.0 eV (Anatas) bzw. 530.5 eV (Rutil) [285], in Ti_2O_3 530.7 eV, in Hydroxyl-Gruppen 531.9 eV und in adsorbiertem Wasser 534 eV [287]. Bei dem *O 1s(I)*-Peak handelt es sich demnach um den Sauerstoff in TiO_2 . Die hier gemessenen Energien von *O 1s(II)* liegen bei 531.3 eV, so dass unter Berücksichtigung der spektralen Auflösung von 0.5 eV sowohl Ti_2O_3 als auch Hydroxyl-Gruppen in Frage kommen.

Für das Vorhandensein von Hydroxyl-Gruppen spricht das XPS-Spektrum von Titan. Sollte das Titan zu Ti_2O_3 reduziert worden sein, müssten Ti^{3+} -Peaks bei 457.8 eV ($\text{Ti} 2p_{3/2}$) auftreten [285]. Dies ist allerdings nicht der Fall. Die Hydroxyl-Gruppen können durch die Laserbestrah-

4.1 Strukturierung von Titandioxid-Nanopartikelschichten

lung nach folgendem Mechanismus gebildet werden [287]: Da es sich bei Titandioxid um einen Fotokatalysator handelt, werden durch Bestrahlung freie Elektronen (e^-) und Valenzband-Löcher (h^+) generiert (vgl. Kapitel 2.2.2):



Durch die Reaktion der Löcher mit adsorbiertem Wasser können Hydroxyl-Radikale gebildet werden:



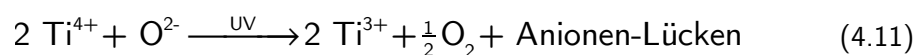
Auch mit vorhandenen Hydroxyl-Gruppen können sich Hydroxyl-Radikale bilden:



Das Elektron kann mit Oberflächensauerstoff oder mit Defekten reagieren [287].

Es ist bekannt, dass durch NO_3 -Radikale an der Oberfläche die Bindungsenergie von O 1s zu höheren Energien verschoben wird [288]. Die NO_3 -Radikale ändern die elektronische Struktur. Ein ähnlicher Effekt ist durch die Bildung von Hydroxyl-Radikalen denkbar und könnte die Verschiebung des O 1s (II)-Peaks erklären.

Auf der anderen Seite ist bekannt, dass Titandioxid durch Laserbestrahlung im UV-Bereich zu dunkelblauem Ti^{3+} reduziert werden kann [92, 289, 290]. Die Blöcke bei hohen Leistungen verfärben sich dunkel, so dass es auch möglich ist, dass Ti_2O_3 vorhanden ist. Es wird angenommen, dass das reduzierte Ti^{3+} an der Oberfläche durch Entfernen von Oberflächensauerstoff entsteht [291]:



Eine Möglichkeit hinsichtlich der Zuordnung der dritten Sauerstoff-Spezies O 1s(III) ergibt sich aus dem Silicium-Spektrum. Beim Vergleich der beiden Spektren fällt auf, dass der Si 2p-

Ergebnisse und Diskussion

Peak ab der gleichen Laserleistung auftritt, wie der O 1s(III)-Peak (20mW). Es ist somit auch die Bildung von einer Mischung aus TiO_2 und SiO_2 denkbar. Silicium hat mit 1.7 eine höhere Elektronegativität als Titan (1.3). Daher zieht es die Elektronen mehr zu sich und ist somit elektronenreicher. So kann es zu einer Verschiebung des Sauerstoff-Peaks zu höheren Energien mit steigendem Silicium-Anteil kommen [292]. Netterfield et al. haben beispielsweise in $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -Mischfilmen eine Verschiebung des Sauerstoff-Peaks von 529.7 eV in reinem TiO_2 über 530.3 eV bei 56 % TiO_2 bis hin zu 532.6 eV in reinem SiO_2 gefunden [293]. Neben Netterfield et al. konnten auch Stakheev et al. zeigen, dass die Bindungsenergie von O 1s mit steigendem SiO_2 -Anteil in $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -Mischsystemen zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben wird. Sie haben bei 3 Gew.% TiO_2 eine Bindungsenergie von 533.2 eV gemessen, während die Bindungsenergie in einer Mischung mit 97 Gew.% TiO_2 bei 530.2 eV liegt. Diese Energien passen gut zu den hier gemessenen Bindungsenergien von 532.3 bis 533.1 eV [294].

Auch die Bindungsenergie von Silicium ändert sich mit der SiO_2 -Konzentration in $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -Mischsystemen [295]. Stakheev et al. konnten ebenfalls zeigen, dass der Si 2p-Peak mit abnehmender TiO_2 -Konzentration in $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -Mischsystemen zu höheren Bindungsenergien verschoben wird. Bei reinem SiO_2 beträgt die Bindungsenergie 104.1 eV, bei einer 1:1-Mischung 103.5 eV und bei einer Mischung mit 97 Gew.% TiO_2 102.5 eV [294]. Diese Werte passen gut zu den Bindungsenergien von Si 2p, die von 103.1 eV (20 mW) auf bis zu 103.7 eV (45 mW) zunehmen.

Tabelle 4.12: Aus den Fits ermittelte Bindungsenergien und Halbwertsbreiten für Si 2p.

Leistung [mW]	Bindungsenergie [eV]	Halbwertsbreite [eV]
20	103.1	1.7
25	103.1	1.6
30	103.5	1.6
35	103.4	1.6
40	103.6	1.6
45	103.7	1.7

4.1 Strukturierung von Titandioxid-Nanopartikelschichten

Je nach TiO_2 -Konzentration haben Stakheev et al. verschiedene Zusammensetzungen des Mischoxids gefunden: Bei einer TiO_2 -Konzentration kleiner als 10 Gew.% liegt eine homogene Mischung vor. Im Bereich von 10 bis 85 Gew.% koexistieren SiO_2 - und TiO_2 -reiche Phasen und oberhalb von 85 Gew.% TiO_2 formt das SiO_2 eine Silicatschicht um die TiO_2 -Partikel [295].

Zur weiteren Analyse wurden die Flächen unter dem $\text{Ti}2p$ -, dem $\text{Si}2p$ - und dem $\text{O}1s$ -Peak bestimmt und mithilfe der relativen Empfindlichkeitsfaktoren (*Sensitivity Factor*) von Titan (2.077), Silicium (0.368) und Sauerstoff (0.733) korrigiert [296]. Die Verhältnisse der korrigierten Flächen sind in Tabelle 4.13 aufgelistet. Bis zu einer Laserleistung von 15 mW ist kein Silicium vorhanden. Das Verhältnis von $\text{Ti}:\text{O}$ beträgt bei diesen Leistungen 1:2.3 und ist somit höher als das erwartete Verhältnis von 1:2 (TiO_2). Durch Hydroxyl-Gruppen an der Oberfläche kann der Sauerstoff-Anteil höher als erwartet sein. Oberhalb von 20 mW nimmt der Silicium- und der Sauerstoff-Anteil zu. Dies lässt vermuten, dass mit steigender Laserleistung mehr SiO_2 in der $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -Mischung enthalten ist.

Tabelle 4.13: Aus den Fits ermittelte Verhältnisse

Leistung [mW]	Verhältnis		
	Titan	Silicium	Sauerstoff
nativ	1	0	2.2
5	1	0	2.5
10	1	0	2.2
15	1	0	2.2
20	1	0.5	3.2
25	1	0.4	3.4
30	1	0.6	4.3
35	1	1	4.4
40	1	1.4	5.5
45	1	1.6	6.2

Ergebnisse und Diskussion

Bei der Röntgenphotoelektronenspektroskopie handelt es sich um eine oberflächensensitive Messmethode. Zur Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung innerhalb der Nanopartikelschicht, wurden die Proben 10 min lang mit Argon-Ionen gesputtert, um die oberste Schicht abzutragen. Dabei wurden Beschleunigungsspannungen von 0.5 bzw. 1 keV verwendet. In Abbildung 4.30 (b), (c) und (d) sind die Ti2p-, O1s- und Si2p-Spektren vor und nach dem Sputtern dargestellt. Im Ti2p-Spektrum sind deutliche Änderungen zu sehen, die darauf hinweisen können, dass die native TiO₂-Nanopartikelschicht durch das Sputtern verändert werden kann. Die beiden Peaks der 2p_{1/2}- und 2p_{3/2}-Zustände von Ti⁴⁺ (TiO₂) werden mit zunehmenden Beschleunigungsspannungen deutlich breiter. Es bildet sich eine ausgeprägte Schulter zu niedrigeren Bindungsenergien. Bei dieser Schulter kann es sich um 2p_{1/2}- und 2p_{3/2}-Zustände von Ti³⁺ (Ti₂O₃) und Ti²⁺ (TiO) handeln. In Abbildung 4.30 (a) ist exemplarisch das Titan 2p-Spektrum nach dem Sputtern bei 1 keV gezeigt. An das Spektrum sind die Flächen der verschiedenen Titan-Spezies angefügt. Die zugehörigen Flächenanteile, Bindungsenergien und Halbwertsbreiten sind in Tabelle 4.14 gezeigt. Die gemessenen Bindungsenergien des 2p_{3/2}-Peaks passen gut zu den Literaturwerten von 458.6 eV für Ti⁴⁺, 457.2 eV für Ti³⁺ und 455.3 eV für Ti²⁺ [285, 297, 298]. Anhand der angefügteten Flächen lassen sich die Anteile von TiO₂, Ti₂O₃ und TiO bestimmen. Vor dem Sputtern ist ausschließlich TiO₂ vorhanden. Nach dem Sputtern bei 0.5 keV sind nur 59.6 % TiO₂ vorhanden, dafür haben sich 26.6 % Ti₂O₃ und 13.8 % TiO gebildet. Der Anteil von TiO ist mit 28.5 % nach dem Sputtern mit 1 keV deutlich höher. Es sind noch 46.4 % TiO₂ und 25.1 % Ti₂O₃ vorhanden.

Tabelle 4.14: Aus den Fits ermittelte Flächenanteile, Bindungsenergien und Halbwertsbreiten für Ti2p_{3/2}.

	Anteil [%]			Bindungsenergie [eV]			Halbwertsbreite [eV]		
	TiO ₂	Ti ₂ O ₃	TiO	TiO ₂	Ti ₂ O ₃	TiO	TiO ₂	Ti ₂ O ₃	TiO
nativ	100	0	0	458.6	-	-	1.1	-	-
0.5 keV	59.6	26.6	13.8	458.6	457.2	455.3	1.3	1.8	2.0
1 keV	46.4	25.1	28.5	458.6	457.2	455.3	1.5	1.6	2.0

4.1 Strukturierung von Titandioxid-Nanopartikelschichten

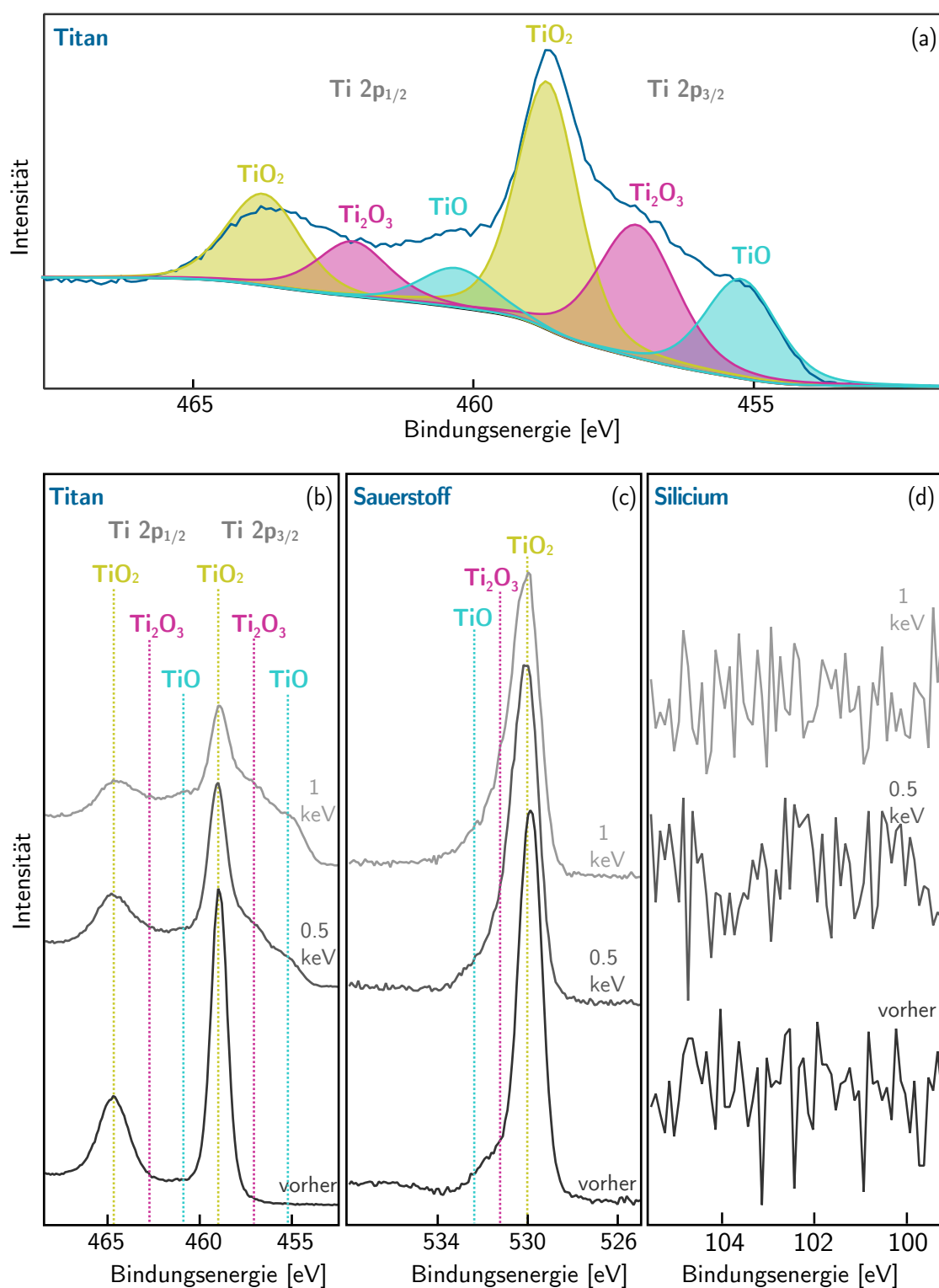


Abbildung 4.30: (a) Ti2p-Spektrum nach 1 keV Sputtern mit Fits für TiO₂, Ti₂O₃ und TiO. Ti2p- (b), O1s- (c) und Si2p- (d) XPS-Spektren der nativen, nicht laserbearbeiteten Schicht vor und nach Sputtern mit 0.5 keV bzw. 1 keV.

Ergebnisse und Diskussion

Im O 1s-Spektrum ist zu erkennen, dass die Schulter des Peaks sich verbreitert. Es treten drei Sauerstoff-Spezies auf. Die beiden Peaks mit den Bindungsenergien von 530.0 eV und 530.7 eV können TiO_2 und Ti_2O_3 zugeordnet werden. Auch hier passen die gemessenen Bindungsenergien gut zu den Literaturwerten von 530.0 eV für TiO_2 (Anatas) und 530.7 eV für Ti_2O_3 [285]. Der dritte Peak kann sowohl von Hydroxyl-Gruppen als auch von TiO stammen [299, 300]. Vor dem Sputtern handelt es sich vermutlich um Hydroxyl-Gruppen an der Oberfläche, nach dem Sputtern um TiO. Mit steigender Beschleunigungsspannung nimmt der Anteil von Ti_2O_3 und TiO zu. Die Anteile sind in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Flächenanteilen der Titan-Peaks. Durch das Sputtern wird das TiO_2 demnach zu Ti_2O_3 und TiO reduziert. Dabei nimmt mit steigender Beschleunigungsspannung der Anteil an den reduzierten Phasen zu. In den Silicium- und Kohlenstoff-Spektren ist kein signifikanter Unterschied zu erkennen. Sowohl vor als auch nach dem Sputtern sind keine Peaks vorhanden.

Tabelle 4.15: Aus den Fits ermittelte Flächenanteile, Bindungsenergien und Halbwertsbreiten für O 1s.

	Anteil [%]			Bindungsenergie [eV]			Halbwertsbreite [eV]		
	TiO_2	Ti_2O_3	TiO	TiO_2	Ti_2O_3	TiO	TiO_2	Ti_2O_3	TiO
nativ	97.4	0	2.6	530.0	-	531.3	1.3	-	1.1
0.5 keV	61.0	27.4	11.6	530.0	530.7	531.4	1.1	1.9	2.2
1 keV	47.4	27.9	24.7	530.0	530.7	531.4	1.0	1.9	2.2

Es ist bekannt, dass Titandioxid durch das Sputtern mit Argon-Ionen reduziert wird, wenn eine Beschleunigungsspannung von 5 keV verwendet wird [301]. Bei einer Beschleunigungsspannung von 700 eV wurde bei versinterten Platten aus Rutil-Partikeln keine Reduktion beobachtet [290]. Die hier verwendete Beschleunigungsspannung liegt mit 500 eV unter diesen Energien. Dennoch ist eine Reduktion zu beobachten. Eine Beschleunigungsspannung von 500 eV reicht demnach aus, um TiO_2 -Nanopartikel zu reduzieren. Daher ist diese Methode mit den verwendeten Beschleunigungsspannungen nicht zur Tiefenprofilanalyse geeignet und so konnten die laserbearbeiteten Schichten in der Tiefe nicht weiter charakterisiert werden.

4.1 Strukturierung von Titandioxid-Nanopartikelschichten

Die XPS-Daten zeigen, dass sich mit steigender Laserleistung neben dem TiO_2 auch eine SiO_2 -Phase bildet. Stakheev et al. haben gezeigt, dass TiO_2 und SiO_2 je nach Konzentration entweder als homogene Mischung oder als getrennte SiO_2 - und TiO_2 -reiche Phasen vorliegen können [295]. Um Informationen darüber zu erlangen, wie TiO_2 und SiO_2 vorliegen, wurden STEM-Dunkelfeld-Aufnahmen angefertigt*. Dazu wurde von einer Probe, die mit einer Laserleistung von 30 mW und einem Linienabstand von $1\text{ }\mu\text{m}$ strukturiert wurde, die Nanopartikelschicht abgeschliffen, in Ethanol aufgeschlämmt und auf ein Kohle-Lochfilmkupfergrid aufgebracht. In Abbildung 4.31 sind die STEM-Dunkelfeld-Aufnahmen in zwei verschiedenen Vergrößerungen dargestellt.

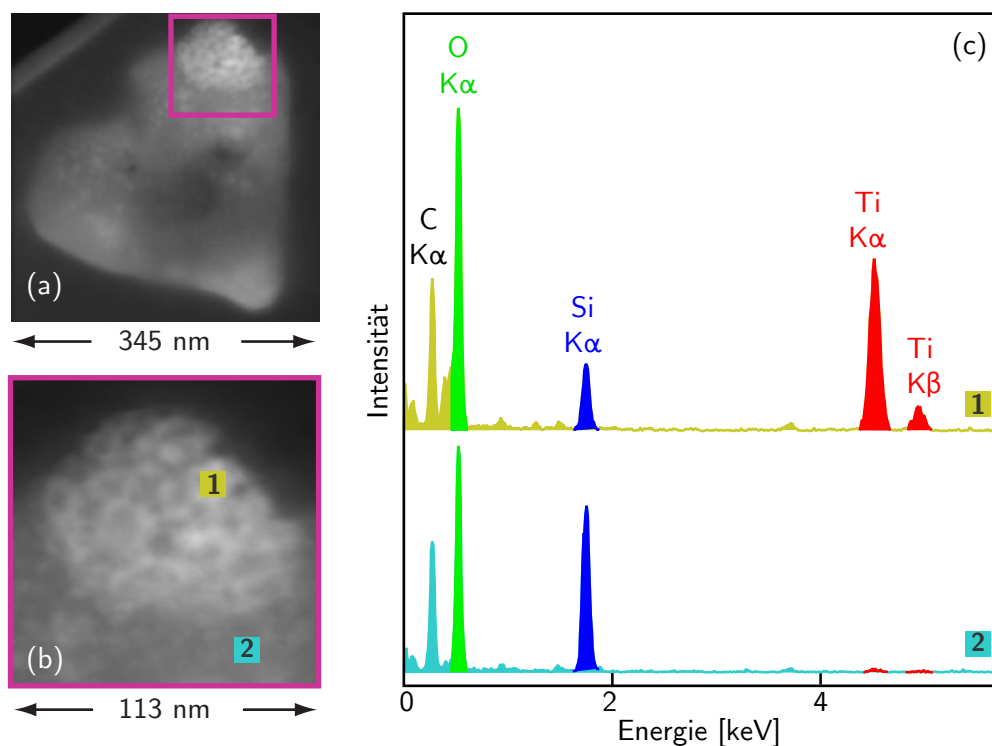


Abbildung 4.31: STEM-Dunkelfeld-Aufnahmen einer laserstrukturierten Nanopartikelschicht (a, b) mit den dazugehörigen EDX-Spektren (c). Die Messpositionen der Spektren sind in (b) mit 1 und 2 markiert. Die bei der Strukturierung verwendeten Parameter waren: $d_{\text{Linien}} = 1\text{ }\mu\text{m}$, $d_{1/e} = 0.6\text{ }\mu\text{m}$, $v = 15\text{ mm s}^{-1}$, $a = 150\text{ mm s}^{-2}$, $P = 30\text{ mW}$.

(*) Die Messungen wurden von Herrn Christian Liebscher und Herrn Markus Heidelmann im ICAN, Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

Ergebnisse und Diskussion

Es ist eine herzförmige Struktur zu erkennen, die am oberen Rand einen hellen Bereich aufweist, der in Abbildung 4.31 (b) vergrößert dargestellt ist. Im STEM-Dunkelfeld nimmt die Bildintensität mit der steigender Probendicke und der steigender Ordnungszahl der Atome zu, daher kann der helle Bereich auf eine dickere Schicht oder auf TiO_2 hindeuten. TiO_2 sollte aufgrund der höheren Ordnungszahl des Titans (22) im Gegensatz zum Silicium (14) heller erscheinen als SiO_2 .

Mithilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (*energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDX) wurde die chemische Zusammensetzung in den hellen und dunklen Bereichen bestimmt. Die Messpositionen sind in Abbildung 4.31 (b) mit 1 und 2 markiert. Die EDX-Spektren zeigen die Peaks von Kohlenstoff ($\text{C K}\alpha$) bei 0.27 keV, Sauerstoff ($\text{O K}\alpha$) bei 0.52 keV, Silicium ($\text{Si K}\alpha$) bei 1.75 keV und Titan ($\text{Ti K}\alpha$; $\text{Ti K}\beta$) bei 4.51 keV bzw. 4.92 keV, die in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten sind ($\text{C K}\alpha$: 0.277 keV, $\text{O K}\alpha$: 0.5249 keV, $\text{Si K}\alpha$: 1.17998 keV, $\text{Ti K}\alpha$: 4.51084 keV und $\text{Ti K}\beta$: 4.93181 keV) [302]. Beim Vergleich der beiden Spektren fällt auf, dass auf Messposition 1 (heller Bereich) Titan-Peaks vorhanden sind, während diese Peaks im Spektrum von Messposition 2 (dunkler Bereich) fehlen. Die Intensität des Sauerstoff-Peaks ist bei 1 ebenfalls höher als bei 2. Stattdessen ist bei 2 die Intensität des Silicium-Peaks höher als bei 1. Dies lässt vermuten, dass TiO_2 und SiO_2 wahrscheinlich getrennt voneinander vorliegen und keine Mischphase bilden. Der helle Bereich besteht vermutlich vermehrt aus TiO_2 mit einem kleinen Anteil SiO_2 , während der Rest nur SiO_2 ist. Die Verteilung von TiO_2 und SiO_2 lässt sich mithilfe von orts aufgelösten EDX-Messungen (EDX-Maps) darstellen (siehe Abbildung 4.32). Beim Vergleich der $\text{O K}\alpha$ -Map ((b) bzw. (f)) mit den TEM-Aufnahmen ((a) bzw. (e)) ist zu sehen, dass der Sauerstoff-Anteil gut mit der Helligkeit in der TEM-Aufnahme übereinstimmt. Je heller die Bereiche im TEM sind, desto höher ist die Intensität in der Sauerstoff-Map und desto höher ist der Sauerstoff-Anteil. Ähnliches gilt für das Silicium. Auch hier stimmt die Intensität in der Silicium-Map ((c) bzw. (g)) gut mit der Helligkeit in der TEM-Aufnahme überein. Es gibt allerdings eine Ausnahme: in dem markierten hellen Bereich, ist der Silicium-Anteil niedriger als in der Umgebung.

4.1 Strukturierung von Titandioxid-Nanopartikelschichten

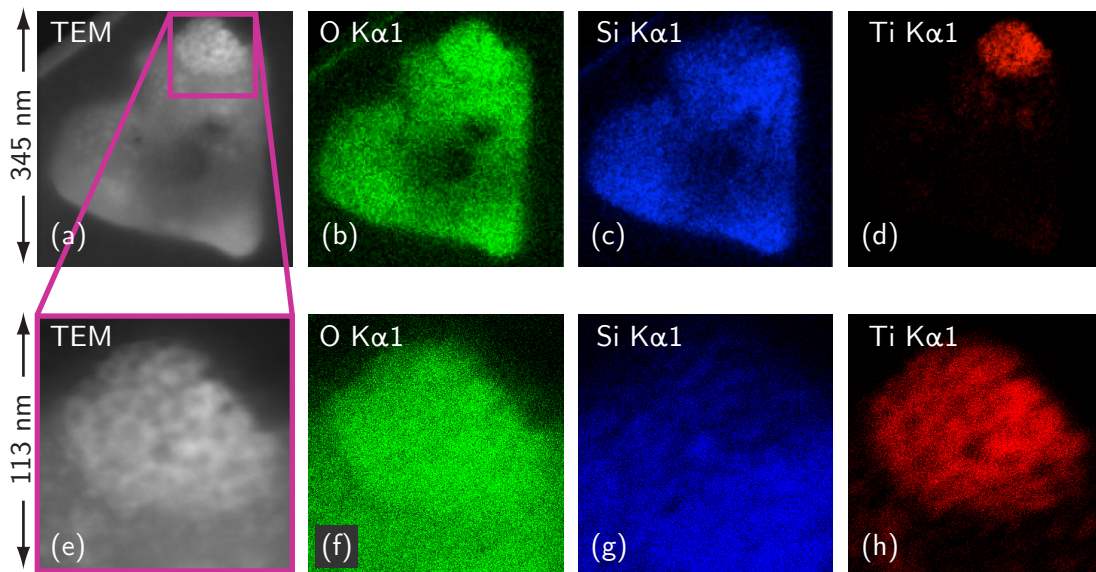


Abbildung 4.32: Ortsaufgelöste EDX-Messungen einer laserstrukturierten Nanopartikelschicht. Die bei der Strukturierung verwendeten Parameter waren: $d_{Linien} = 1\,\mu\text{m}$, $d_{1/e} = 0.6\,\mu\text{m}$, $v = 15\,\text{mm s}^{-1}$, $a = 150\,\text{mm s}^{-2}$, $P = 30\,\text{mW}$.

Das Gegenteil ist für Titan zu sehen. Hier tritt die höchste Intensität in dem hellen Bereich auf, während in den übrigen Bereichen praktisch kein Titan auftritt. Die EDX-Maps verdeutlichen, dass SiO_2 und TiO_2 voneinander getrennt vorliegen und so vermutlich keine Mischphase bilden.

Neben EDX-Spektren wurde auch die Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS, *electron energy loss spectroscopy*) verwendet. Mithilfe der EELS kann nicht nur die lokale chemische Zusammensetzung einer Probe mit einer sehr hohen Genauigkeit, sondern auch der chemische Bindungszustand der Atome ermittelt werden. So kann beispielsweise anhand von EELS zwischen Rutil, Anatas und amorphem TiO_2 unterschieden werden [303]. Auch die verschiedenen Oxidationsstufen von Titan lassen sich differenzieren [304, 305]. In Abbildung 4.33 (a) ist ein EELS-Spektrum des hellen Bereichs aus Abbildung 4.31 dargestellt. In dem Spektrum ist die $L_{3,2}$ -Kante des Titans und die K-Kante des Sauerstoffs zu erkennen. Abbildung 4.33 (b) zeigt eine Vergrößerung der Ti $L_{3,2}$ -Kante. Diese weist zwei Peaks auf, die der L_3 - und L_2 -Kante zugeordnet werden können. Sowohl die L_3 - als auch die L_2 -Kante spalten sich jeweils in zwei

Ergebnisse und Diskussion

weitere Peaks auf. In den Literaturspektren von Anatas und Rutil (Abbildung 4.33 (d)) sind die zwei Peaks der beiden Kanten deutlich voneinander getrennt. Im Vergleich dazu gehen die Peaks in dem gemessenen Spektrum ineinander über. Dies kann verschiedene Ursachen haben. Es könnte beispielsweise bedeuten, dass nicht nur kristallines TiO_2 , sondern auch ein Teil amorphes TiO_2 vorliegt. Bertoni et al. konnten zeigen, dass amorphes TiO_2 im Gegensatz zu kristallinem TiO_2 jeweils nur einen Peak für die L_3 - und L_2 - Kante aufweist [303]. Je höher der Anteil an amorphem TiO_2 ist, desto mehr gehen die Peaks ineinander über (vgl. Abbildung 4.33 (c)). Durch einen Vergleich des gemessenen Spektrums mit den Literaturspektren kann somit rein amorphes TiO_2 wahrscheinlich ausgeschlossen werden. Es ist allerdings möglich, dass eine Mischung aus amorphem und kristallinen TiO_2 vorliegt.

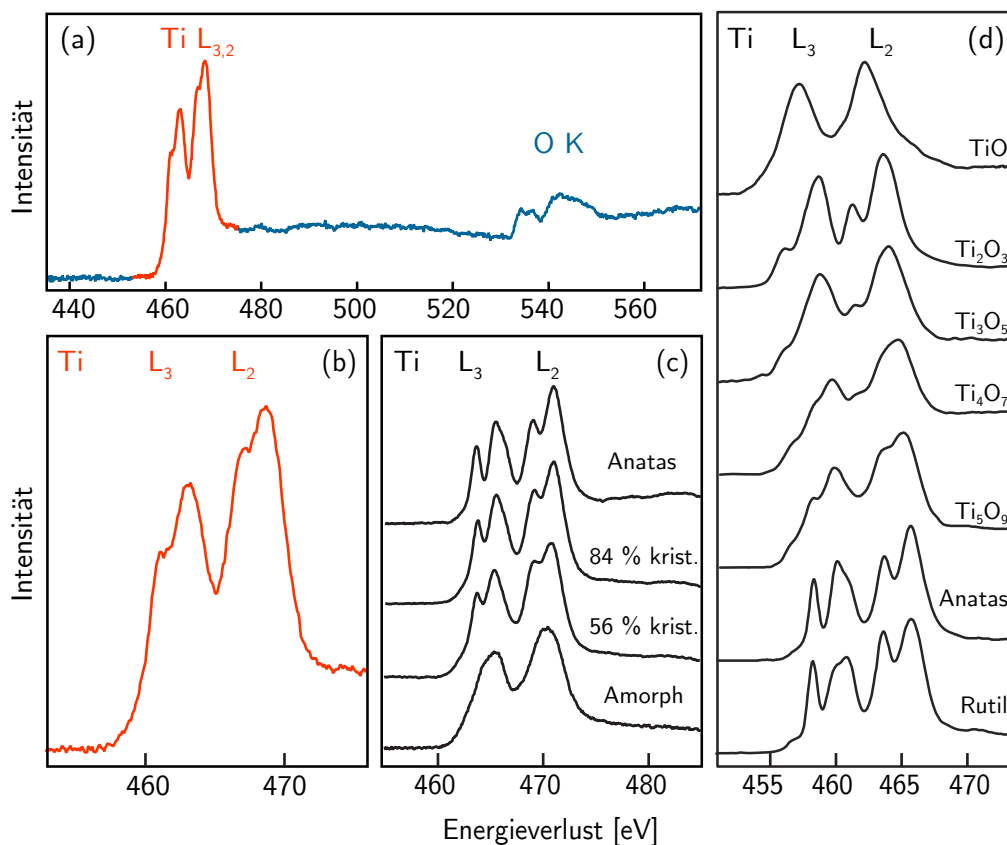


Abbildung 4.33: EELS-Spektren des hellen Bereichs aus Abbildung 4.31 einer laserstrukturierten Nanopartikelschicht (a). (b) Vergrößerung der Ti $L_{3,2}$ -Kante aus Spektrum (a). Die bei der Strukturierung verwendeten Parameter waren: $d_{\text{Linien}} = 1 \mu\text{m}$, $d_{1/e} = 0.6 \mu\text{m}$, $v = 15 \text{ mm s}^{-1}$, $a = 150 \text{ mm s}^{-2}$, $P = 30 \text{ mW}$. Zum Vergleich sind Literaturspektren aus [303] (c) und [304] (d) eingefügt.

4.1 Strukturierung von Titandioxid-Nanopartikelschichten

Eine weitere Erklärungsmöglichkeit für die gemessene Peakform ergibt sich durch den Vergleich mit Literaturspektren von unterschiedlichen Titanoxiden (siehe Abbildung 4.33 (d) [304]). Es ist deutlich zu erkennen, dass die Peakform sich mit dem Sauerstoff-Anteil verändert. In TiO spalten sich die L_3 - und L_2 -Kante beispielsweise nicht weiter auf, so dass es wahrscheinlich ist, dass in dem hellen Bereich kein reines TiO vorliegt. Aber es ist möglich, dass neben TiO_2 auch weitere Titanoxide vorliegen. So kann es sein, dass TiO_2 durch die Laserbearbeitung im Volumen reduziert wurde. Neben den genannten Gründen ist es auch möglich, dass die Auflösung (1-1.5 eV) der Messung nicht ausreicht um die Peaks klar voneinander zu trennen oder dass die Probe zu dick war.

Abbildung 4.34 (a) zeigt das EELS-Spektrum des dunklen Bereichs. Hier sind die $L_{3,2}$ - und L_1 -Kante des Siliciums zu erkennen. Der Vergleich mit dem Literaturspektrum [306] lässt darauf schließen, dass es sich um amorphes SiO_2 handelt.

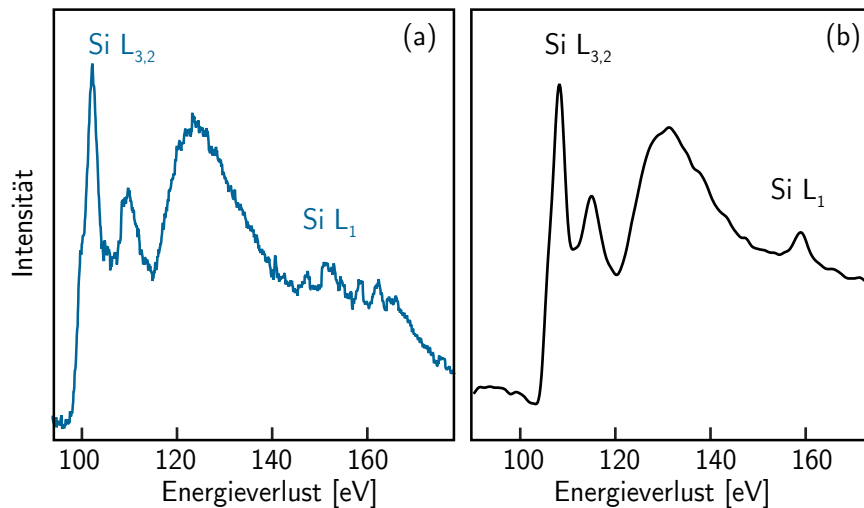


Abbildung 4.34: EELS-Spektren des dunklen Bereichs aus Abbildung 4.31 einer laserstrukturierten Nanopartikelschicht (a). Die bei der Strukturierung verwendeten Parameter waren: $d_{\text{Linien}} = 1 \mu\text{m}$, $d_{1/e} = 0.6 \mu\text{m}$, $v = 15 \text{ mm s}^{-1}$, $a = 150 \text{ mm s}^{-2}$, $P = 30 \text{ mW}$. Zum Vergleich ist ein Literaturspektrum aus [306] eingefügt (b).

Mithilfe der XPS-Analyse konnte gezeigt werden, dass das TiO_2 an der Oberfläche durch die Laserbearbeitung wahrscheinlich nicht reduziert wird, da keine für Ti^{3+} bzw. Ti^{2+} charakteristischen Peaks auftreten. Allerdings treten ab Laserleistungen oberhalb von 15 mW SiO_2 -Peaks im Si2p- sowie im O1s-Spektrum auf. Dies stammt vermutlich aus dem Glassubstrat. Mit steigender Laserleistung nimmt der Silicium-Anteil zu. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass die Nanopartikelschicht nicht mehr geschlossen ist, so dass das Substrat nicht mehr bedeckt wird. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass das Siliciumdioxid durch die Temperaturen, die bei der Laserbearbeitung entstehen, an die Oberfläche diffundiert bzw. schmilzt und an der Oberfläche erstarrt. Um die Frage zu klären, ob sich eine $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -Mischphase oder getrennte TiO_2 - und SiO_2 -Phasen bilden, wurden STEM-, EDX- und EELS-Analysen durchgeführt. Es konnte exemplarisch für eine Probe, die bei 30 mW Laserleistung bearbeitet wurde, gezeigt werden, dass wahrscheinlich getrennte TiO_2 - und SiO_2 -reiche Phasen auftreten.

4.1.5 Einfluss verschiedener Reaktionsmedien

Experimente zur Laserstrukturierung von dünnen TiO_2 -Nanopartikelschichten mit einem UV-Laser wurden nicht nur an Luft durchgeführt*. Es kamen verschiedene Umgebungsmedien zum Einsatz, mit denen unterschiedliche Einflüsse untersucht werden konnten. Durch die Strukturierung unter Vakuum konnte der Einfluss von Luft und somit von Sauerstoff auf die Strukturierung geprüft werden. Gleiches gilt für den Einsatz von Argon als Inertgas. Arbeiten unter Inertgas ist im Vergleich zum Vakuum technisch interessanter, da es leichter zu realisieren ist und einen geringeren apparativen Aufwand bedingt. Die Verwendung eines Wasserstoff/Argon-Gemisches erlaubt die Untersuchung von reduzierenden Gasen und durch feuchte Luft kann der Einfluss von Hydroxyl-Gruppen ermittelt werden. So kann beispielsweise untersucht werden, ob in feuchter Luft durch das Wasser vermehrt Hydroxyl-Gruppen an der Oberfläche gebildet werden. In einer Wasserstoffatmosphäre wäre auch eine Bildung von Hydroxyl-Gruppen oder die Reduktion von Titandioxid und damit die Bildung von Suboxiden denkbar.

(*) Die Arbeiten wurden von Herrn Kevin Dzalkowski im Rahmen seiner Bachelorarbeit an der Universität Duisburg-Essen durchgeführt [307].

4.1 Strukturierung von Titandioxid-Nanopartikelschichten

Um den Einfluss des Umgebungsmediums zu untersuchen, wurden die Proben in einer Reaktionszelle strukturiert, die entweder auf einen Druck von $<1 \times 10^{-3}$ mbar evakuiert oder mit einem Gas gefüllt werden konnte. Als Gase standen dabei Argon, Argon mit 5 % Wasserstoff und feuchte Luft zur Verfügung. Die feuchte Luft wurde durch mehrmaliges Einblasen von Luft in Wasser hergestellt (vgl. Kapitel 3.4.4). Der genaue Wassergehalt ist unbekannt, er liegt wahrscheinlich über 70 %. Bei der Strukturierung wurden die gleichen Laserparameter wie bei der Strukturierung an Luft verwendet. Die Proben wurden hinsichtlich ihrer Morphologie und Kristallstruktur charakterisiert. Im Folgenden wird nur auf die Unterschiede zwischen den verschiedenen Medien bei einem konstanten Laserparametern eingegangen. Die Abhängigkeit von den Laserparametern wurde für Luft im vorherigen Teil ausführlich diskutiert.

Morphologie

Die Morphologie der strukturierten Nanopartikelschichten in verschiedenen Umgebungsmedien wird anhand von Punktstrukturen verglichen. Abbildung 4.35 zeigt jeweils eine Punktstruktur, die bei einer Leistung von 15 mW und einer Pulslänge von 5 ms in verschiedenen Umgebungsmedien erzeugt wurden. Bei den entstandenen Strukturen lassen sich zwei Effekte beobachten. Zum einen sind die Nanopartikel im beleuchteten Bereich zusammengeschmolzen. Die Größe dieses Bereiches unterscheidet sich für die verschiedenen Umgebungsmedien. An Luft sind die Strukturen mit $1.18 \mu\text{m}$ fast doppelt so groß wie bei den anderen Umgebungsmedien. Dort liegt der Durchmesser zwischen $0.64 \mu\text{m}$ (Argon) und $0.73 \mu\text{m}$ (Vakuum). Im Vakuum und unter Argon ist der strukturierte Bereich vollständig zusammengeschmolzen. Es treten praktisch keine Risse oder Löcher auf.

An Luft weist die Mitte der Struktur große Poren auf. In der Umgebung dieser Poren sind die Nanopartikel ebenfalls verschmolzen. Die Strukturen, die unter feuchter Luft bzw. Argon + H₂ entstanden sind, zeichnen sich durch sehr kleine Bereiche mit zusammengeschmolzenen Nanopartikeln aus. Es ist jedoch ein Randbereich erkennbar, in dem sich größere Aggregate gebildet haben. Dieser Bereich fehlt bei den anderen Umgebungsmedien. Besonders auffällig ist, dass an Luft, unter feuchter Luft und unter Argon + H₂ Fadenstrukturen in den

Ergebnisse und Diskussion

äußeren Bereichen gebildet wurden. Auf der nativen Schicht können diese Fadenstrukturen nicht beobachtet werden. Auch durch die Strukturierung unter Argon bzw. im Vakuum kommt es nicht zur Bildung von Fadenstrukturen. Das Umgebungsmedium hat somit nicht nur einen Einfluss auf die Größe und Morphologie der entstandenen Struktur, sondern auch auf die angrenzenden Bereiche.

Für eine quantitative Analyse wurde anhand von Lichtmikroskop-Aufnahmen der Durchmesser der Strukturen bestimmt. In Abbildung 4.36 sind die Durchmesser in Abhängigkeit von der Pulslänge für Punktstrukturen, die mit 15 mW erzeugt wurden, dargestellt. Hier ist ein deutlicher Größenunterschied zu sehen. Die mit $2.0\text{ }\mu\text{m}$ größten Strukturen entstehen unter feuchter Luft, die kleinsten mit $0.6\text{ }\mu\text{m}$ unter Argon + H_2 .

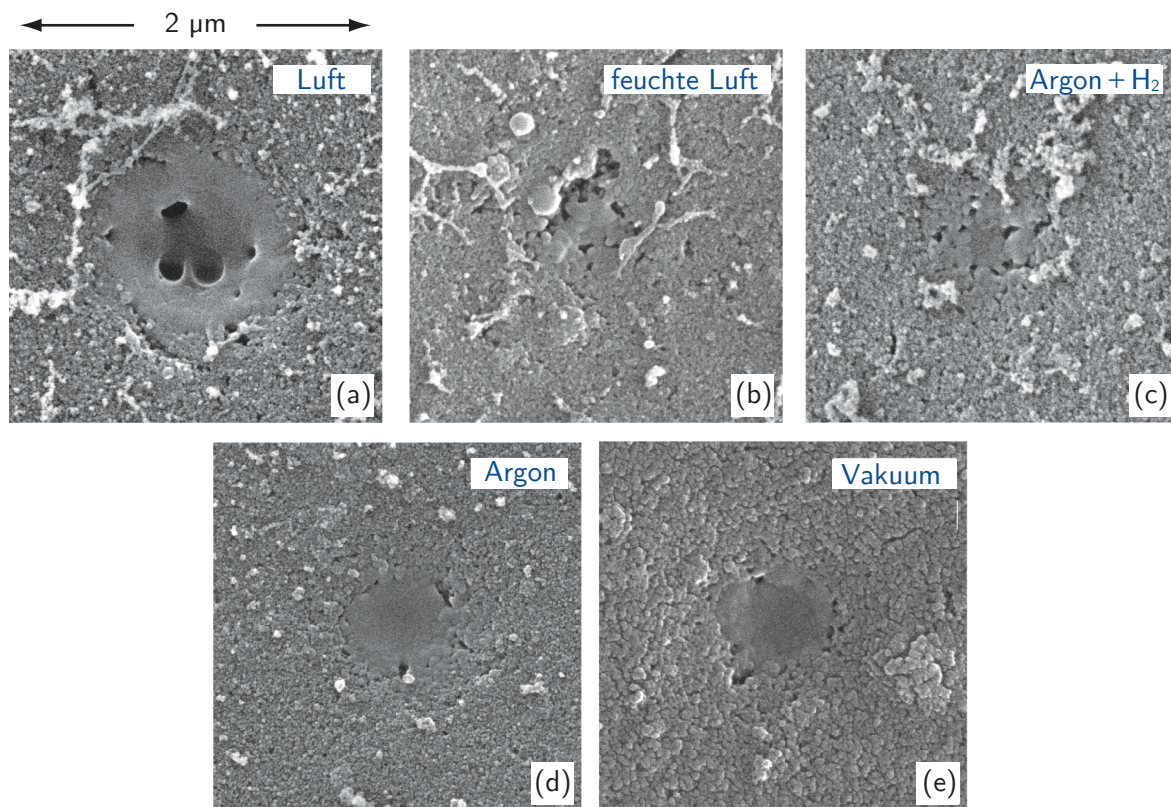


Abbildung 4.35: REM-Aufnahmen von Punktstrukturen, die in verschiedenen Umgebungsmedien erzeugt wurden. Die verwendeten Parameter bei der Strukturierung waren: $\tau = 0.5\text{ ms}$, $P = 15\text{ mW}$, $d_{1/e} = 0.6\text{ }\mu\text{m}$, Umgebungsmedien: Luft (a), feuchte Luft (b), Argon + H_2 (c), Argon (d) und Vakuum (e).

4.1 Strukturierung von Titandioxid-Nanopartikelschichten

Die Größe der Strukturen ist unter anderem von der Wärmeleitfähigkeit des Materials abhängig. Je größer die Wärmeleitfähigkeit, desto niedriger die Temperatur. Da die Nanopartikelschicht porös ist, ist es möglich, dass die Wärmeleitfähigkeit des umgebenden Mediums einen Einfluss hat. Die verwendeten Gase unterscheiden sich jedoch nur gering in ihrer Wärmeleitfähigkeit (Luft: $18.6 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, Argon: $17.9 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, Wasser: $18.07 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [308]). Allerdings ist die Wärmeleitfähigkeit von Wasserstoff mit $168.9 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ um eine Größenordnung höher als die der anderen Gase. Dies könnte eine Erklärung für die kleinen Strukturen unter Argon + H_2 sein, allerdings sind nur 5 % Wasserstoff enthalten. Wahrscheinlicher ist, dass es durch reduzierende (Argon + H_2) bzw. oxidierende (Luft, feuchte Luft) Umgebungsmedien zu fotokatalytisch induzierten Reaktionen kommt. Dies könnte auch eine Erklärung für die Fadenstrukturen sein. Unter Inertgas bzw. im Vakuum treten diese Fadenstrukturen nicht auf.

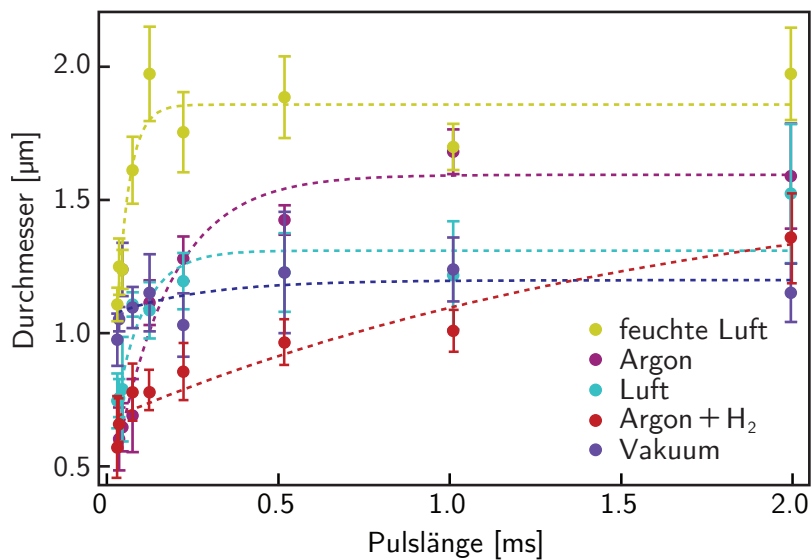


Abbildung 4.36: Abhängigkeit der Strukturgröße von der Pulslänge für verschiedene Umgebungsmedien. Die verwendeten Parameter bei der Strukturierung waren: $\tau=0.5 \text{ ms}$, $P=15 \text{ mW}$, $d_{1/e}=0.6 \mu\text{m}$, Umgebungsmedien: Luft, feuchte Luft, Argon + H_2 , Argon und Vakuum. Die gestrichelten Linien dienen nur zur Verdeutlichung der Kurvenverläufe. Als Fehlerbalken ist die Standardabweichung (1σ) dargestellt [307].

Kristallstruktur

Die Umwandlung von Anatas zu Rutil wurde ebenfalls mithilfe der Raman-Spektroskopie untersucht (siehe Abbildung 4.37). In den Raman-Spektren von Blöcken, die mit einer Leistung von 15 mW erzeugt wurden, ist zu erkennen, dass unter allen Umgebungsmedien eine Umwandlung stattgefunden hat. Die Intensität des Spektrums der Argon + H₂-Probe ist höher, was eventuell auf größere Partikel zurückführbar ist.

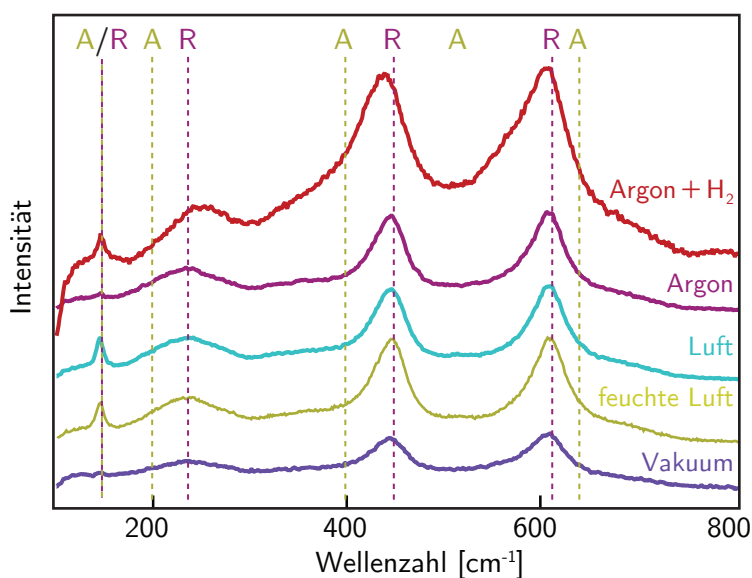


Abbildung 4.37: Raman-Spektren von Blöcken, die in verschiedenen Umgebungsmedien erzeugt wurden. Die verwendeten Parameter bei der Strukturierung waren: $l_{\text{Linien}} = 300 \mu\text{m}$, $d_{\text{Linien}} = 1 \mu\text{m}$, $d_{1/e} = 0.6 \mu\text{m}$, $v = 15 \text{ mm s}^{-1}$, $a = 150 \text{ mm s}^{-2}$, $P = 15 \text{ mW}$, Umgebungsmedien: Luft, feuchte Luft, Argon + H₂, Argon und Vakuum. A steht für Anatas, R für Rutil.

4.1 Strukturierung von Titandioxid-Nanopartikelschichten

4.1.6 Charakterisierung von Farbstoffsolarzellen

Versinterte TiO_2 -Nanopartikelschichten finden unter anderem als Anode in Farbstoffsolarzellen (*Dye-Sensitized Solar Cells*, DSSC) Anwendung [3, 117, 118, 309]. Üblicherweise wird dafür ein Glasträger, der eine leitfähige Schicht aufweist, mit TiO_2 -Nanopartikeln beschichtet (vgl. Kapitel 2.2.3). Anschließend werden die Nanopartikel im Ofen versintert. Dabei soll sich ein nanoporöses Netzwerk bilden, in dem zwischen den Nanopartikeln ein verbesserter elektrischer Kontakt besteht. Allerdings dürfen die Partikel nicht vollständig verschmelzen, da sonst die Oberfläche und somit die Belegung mit Farbstoffmolekülen verringert wird. Nach dem Sintern wird die Anode mit einem Farbstoff getränkt, der das Licht absorbiert.

Kim et al. haben bereits Farbstoffsolarzellen hergestellt, bei denen die TiO_2 -Anode mit einem quasi-cw-UV-Laser bei einer Repetitionsrate von 100 kHz und einer Laserfluenz von 0.1 J cm^{-2} versintert wurde [237]. Sie konnten eine Verbesserung des Wirkungsgrades feststellen. Auch Pan et al. haben einen höheren Wirkungsgrad bei lasergesinterten TiO_2 -Anoden erreicht [235]. Für ihre Experimente haben sie einen Excimer-Laser mit einer Wellenlänge von 248 nm, einer Repetitionsrate von 10 Hz, einer Pulslänge von 20 ns und Laserfluenzen von 33.7 bis 80.9 J cm^{-2} verwendet.

In dieser Arbeit wurde der Einfluss der cw-Laserbearbeitung auf den Füllfaktor und die Effizienz von Farbstoffsolarzellen exemplarisch untersucht. Dazu wurden Solarzellen mit Anoden, die klassisch im Ofen versintert wurden und Solarzellen mit lasergesinterten Anoden hergestellt. Die Anoden wurden mit dem Farbstoff Ruthenizer 535-bisTBA (N719) getränkt. Als Additiv wurde Chenodesoxycholsäure (N719:Chenodesoxycholsäure; 1:10) verwendet, das die Bildung von Aggregaten des Farbstoffes verhindert und somit Verluste reduziert. In Abbildung 4.38 sind die Transmissionsspektren der nativen, unbehandelten und der nativen, mit N719 gefärbten TiO_2 -Nanopartikelschichten dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Transmission der gefärbten Schicht niedriger ist als die Transmission der unbehandelten Schicht. Bei einer Wellenlänge von 500 nm weist die Transmission der gefärbten Schicht ein Minimum auf. Grünes Licht wird also besonders stark absorbiert.

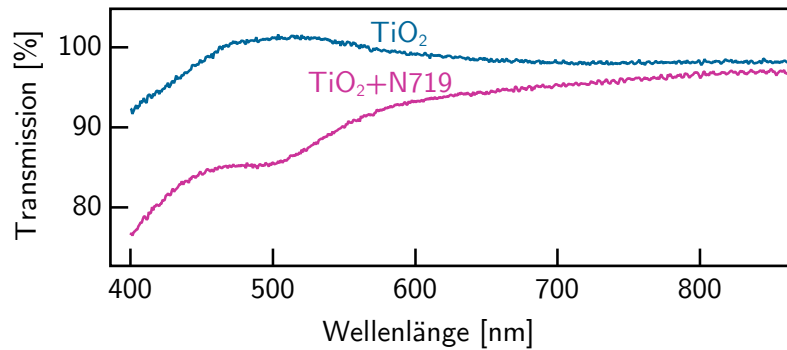


Abbildung 4.38: Transmissionsspektrum der nativen (blau) und mit N719 gefärbten (rot) TiO₂-Nanopartikelschicht.

Es wurde zunächst untersucht, ob Lasersintern allein ausreicht, die Nanopartikel ausreichend zu vernetzen. Dazu wurde eine Anode aus Titandioxid mit einer Laserleistung von 10 mW und einem Linienabstand von 1 µm hergestellt. Zum Vergleich wurde eine weitere Anode 20 Minuten bei 723 K im Ofen gesintert. Mit diesen Anoden wurden Solarzellen gebaut und durch Strom-Spannungs-Kennlinien charakterisiert. Aus den Strom-Spannungs-Kennlinien lassen sich die wichtigsten Parameter zur Charakterisierung einer Solarzelle, wie beispielsweise der Füllfaktor und die Effizienz, bestimmen (vgl. Kapitel 3.6.10). Der Füllfaktor ist ein Maß für die Qualität der Solarzelle. Je größer der Füllfaktor ist, desto idealer ist das Verhalten der Solarzelle. Er wird aus dem *Maximum Power Point* (MPP), der Leerlaufspannung (U_{OC} - *Open Circuit Voltage*), und dem Kurzschlussstrom (I_{SC} , *Short Circuit Voltage*) bestimmt:

$$FF = \frac{U_{MPP} \cdot I_{MPP}}{U_{OC} \cdot I_{SC}} \quad (4.12)$$

Die Effizienz bzw. der Wirkungsgrad η gibt das Verhältnis aus maximal erzielbarer elektrischer Leistung P_{MPP} und einfallender Lichtleistung P_{Licht} an. Die Lichtleistung lässt sich aus der Fläche der Solarzelle (hier $A = 0.36 \text{ cm}^2$) und der Intensität des eingestrahnten Lichtes ($I_{Licht} = 100 \text{ mW cm}^{-2}$) berechnen.

$$\eta = \frac{P_{MPP}}{P_{Licht}} = \frac{U_{MPP} \cdot I_{MPP}}{A \cdot I_{Licht}} \quad (4.13)$$

4.1 Strukturierung von Titandioxid-Nanopartikelschichten

Die Ofen-Zelle hat einen Füllfaktor von 0.79 und eine Effizienz von 0.39 %. Bei diesen Werten handelt es sich nicht um einen optimierten Wert, sondern um eine Einzelmessung, da jeweils nur eine Solarzelle angefertigt wurde. Die Effizienz ist im Vergleich zu Solarzellen aus der Literatur sehr gering. Die bis März 2015 maximal erreichte Effizienz einer Farbstoffsolarzelle liegt bei 11.9 % [124]. Ein Grund für die geringe Effizienz ist die geringere Schichtdicke der hier verwendeten TiO_2 -Anoden. Üblicherweise beträgt die Dicke der TiO_2 -Schicht ca. $10\text{ }\mu\text{m}$ [116]. Die in dieser Arbeit verwendeten Anoden wiesen dagegen mit ca. $0.5\text{ }\mu\text{m}$ eine 20 mal dünnere TiO_2 -Schicht auf. Durch die dünnere Schicht wird weniger Licht eingefangen, was zu der niedrigeren Effizienz führt.

Die lasergesinterte Zelle hat mit 0.38 einen niedrigeren Füllfaktor und mit 0.0003 % eine deutlich geringere Effizienz (siehe Abbildung 4.40). Dies lässt vermuten, dass nur durch eine Laserbearbeitung bei den betrachteten Parametern keine vollständige Vernetzung möglich ist. Es wurden Anoden bei höheren Laserleistungen hergestellt, um herauszufinden, ob hier eine Verbesserung des Füllfaktors erreicht werden kann. Allerdings ließen sich diese Zellen nicht mit dem Farbstoff färben. Selbst nach einer mehrtägigen Behandlung mit dem Farbstoff, konnten die Anoden nicht gefärbt werden, so dass daraus keine Solarzellen aufgebaut werden konnten. Vermutlich nimmt die Oberfläche bei den dünnen Schichten so stark ab, dass zu wenig Farbstoff an der äußeren und inneren Oberfläche adsorbiert wird.

Daraufhin wurden Anoden angefertigt, die zunächst im Ofen vorgesintert und anschließend mit dem Laser strukturiert wurden. Die Überlegung war, dass durch das Vorsintern im Ofen ein besserer elektrischer Kontakt zwischen den Nanopartikeln hergestellt wird, während durch die anschließende Laserbearbeitung die Morphologie angepasst werden kann, um beispielsweise Streuzentren zu erhalten. Es wurde dabei ein Linienabstand von 1, 3 und $5\text{ }\mu\text{m}$ gewählt. Auf eine Variation der Laserleistung wurde verzichtet. Alle Zellen wurden mit einer Leistung von 10 mW hergestellt, da bei diesen Leistungen kein komplettes Verschmelzen der Partikel beobachtet wurde. Des Weiteren wurde die Schicht bei 10 mW nicht stark aufgeheizt, so dass noch ein Anteil an Anatas vorhanden war. Anatas ist aufgrund der größeren Bandlücke für Solarzellen besser geeignet als Rutil [310].

Ergebnisse und Diskussion

Aus den Anoden wurden Solarzellen gebaut, an denen wieder Strom-Spannungs-Kennlinien aufgenommen wurden. In Abbildung 4.39 ist exemplarisch eine Strom-Spannungs-Kennlinie einer Solarzelle gezeigt, die mit einer TiO_2 -Anode, die im Ofen vorgesintert und anschließend mit dem UV-Laser bei einer Leistung von 10 mW strukturiert wurde.

Aus den Strom-Spannungs-Kennlinien wurde der *Maximum Power Point*, die Leerlaufspannung, und der Kurzschlussstrom bestimmt, aus denen der Füllfaktor und die Effizienz berechnet wurden (Tabelle 4.16). In Abbildung 4.40 sind die Effizienzen der verschiedenen Solarzellen dargestellt. Es ist erkennbar, dass das Vorsintern einen positiven Effekt auf die Spezifikation der Solarzelle hat. Die Effizienz ist von 0.0003 auf 0.65% gestiegen. Auch der Linienabstand hat einen Einfluss. Im betrachteten Parameterbereich haben die Solarzellen mit Anoden, die mit einem Linienabstand von $1\text{ }\mu\text{m}$ geschrieben wurden, die höchste Effizienz.

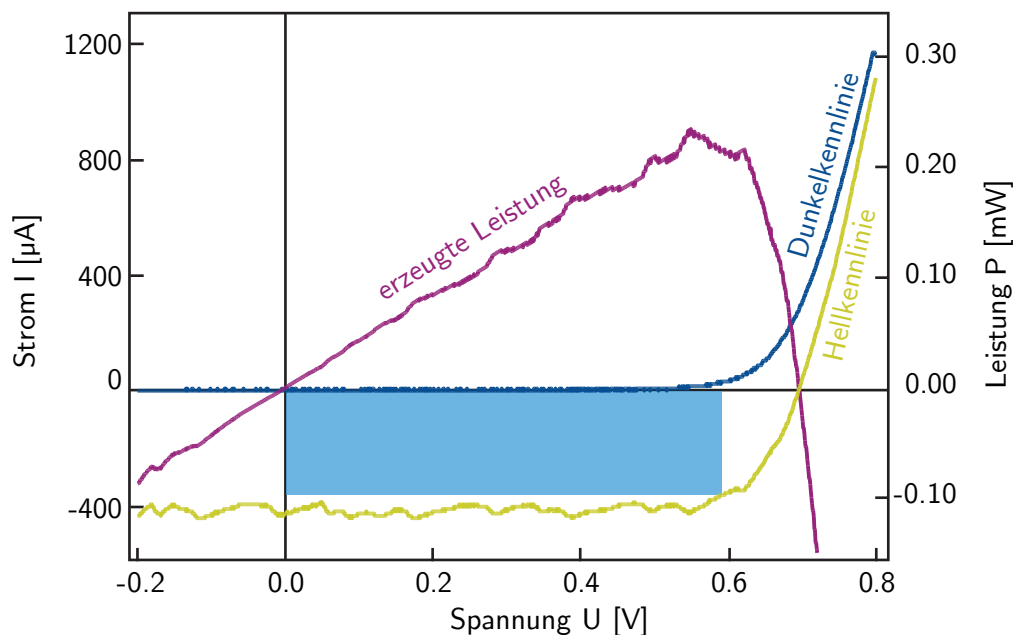


Abbildung 4.39: Strom-Spannungs-Kennlinie einer Farbstoffsolarzelle. Die Anode besteht aus TiO_2 -Nanopartikeln, die 20 min im Ofen bei 723 K vorgesintert und anschließend mit dem Laser strukturiert wurden. Die verwendeten Parameter bei der Strukturierung waren: $l_{\text{Linien}} = 8\text{ mm}$, $d_{\text{Linien}} = 1\text{ }\mu\text{m}$, $d_{1/e} = 0.6\text{ }\mu\text{m}$, $v = 15\text{ mm s}^{-1}$, $a = 150\text{ mm s}^{-2}$, $P = 10\text{ mW}$.

4.1 Strukturierung von Titandioxid-Nanopartikelschichten

Tabelle 4.16: Aus den Strom-Spannungs-Kennlinien ermittelte Messwerte.

Ofen-Behandlung		Laser-Behandlung		U_{MPP}	I_{MPP}	U_{OC}	I_{SC}	FF	η
t [min]	T [K]	P_{Laser} [mW]	d_{Linien} [μm]	[V]	[μA]	[V]	[μA]		[%]
20	723	-	-	0.567	-244.3	0.697	-252	0.788	0.39
-	-	10	1	0.083	-1.212	0.224	-1.2	0.376	0.0003
20	723	10	1	0.548	-428.6	0.695	-428	0.79	0.65
20	723	10	3	0.502	-100.2	0.677	-108	0.688	0.14
20	723	10	5	0.618	-196.3	0.704	-220	0.783	0.34

Die hier gezeigten Daten stellen eine Abschätzung dar. Sie weisen darauf hin, dass es möglich ist, die Effizienz von Solarzellen mit einer Laserbearbeitung zu verbessern. Von jedem Parametersatz wurde nur eine Solarzelle angefertigt, so dass noch keine Aussage über die Reproduzierbarkeit getroffen werden kann. Für eine genaue Aussage über die optimalen Prozessbedingungen müssen weitere Experimente durchgeführt werden. Dafür wäre die Herstellung von dickeren Schichten (ca. $10\mu m$) notwendig. So könnten auch Anoden bei verschiedenen Laserleistungen angefertigt werden. Besonders die feinen Netzstrukturen dürften für den Lichteinfang interessant sein, da hier auf Grund der Feinstruktur der Lichteinfang besonders hoch sein müsste. Die Transmissions- und Reflexionsmessungen (vgl. Kapitel 4.1.4.3) deuten auf eine hohe Absorption in einer solchen Schicht hin.

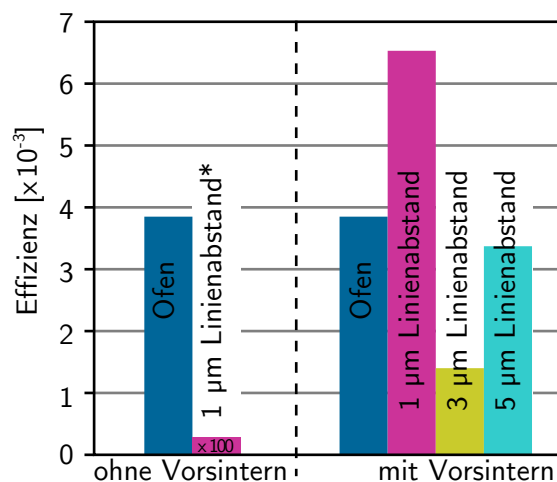


Abbildung 4.40: Effizienzen der hergestellten Farbstoffsolarzellen.

* Zur besseren Darstellung ist dieser Wert um den Faktor 100 erhöht.

4.1.7 Zusammenfassung

In diesem Teil der Arbeit konnte gezeigt werden, dass es möglich ist mit einem hochfokussierten cw-UV-Laser dünne TiO_2 -Nanopartikelschichten lokal zu versintern. Das Sintern kann dabei auf einem photothermischen Prozess basieren. Bei einem photothermischen Prozess wird das Licht in den Nanopartikeln absorbiert, wodurch sich diese lokal erwärmen. Dieses Aufheizen induziert einen Sinter- bzw. Schmelzprozess, durch den beispielsweise die Morphologie der Nanopartikelschicht verändert werden kann. Abbildung 4.41 zeigt schematisch den Ansatz des laserinduzierten Sinterns von TiO_2 -Nanopartikelschichten.

Die Änderung der Morphologie wurde mit verschiedenen Analysemethoden untersucht. Mit Hilfe von REM-Aufnahmen der Oberfläche und des Querschnitts der Nanopartikelschicht konnte ein Partikelwachstum bis hin zum vollständigen Verschmelzen beobachtet werden. Dabei nimmt die Schichtdicke von ca. 550 nm in der nativen Schicht bis auf 200 nm bei 20 mW ab. Aus der Schichtdickenänderung konnte der Kompaktierungsfaktor und die Porosität abgeschätzt werden. Die Porosität nimmt näherungsweise linear mit steigender Laserleistung von 63 % (nativ) bis 7 % (20 mW) ab, während der Kompaktierungsfaktor zunimmt.

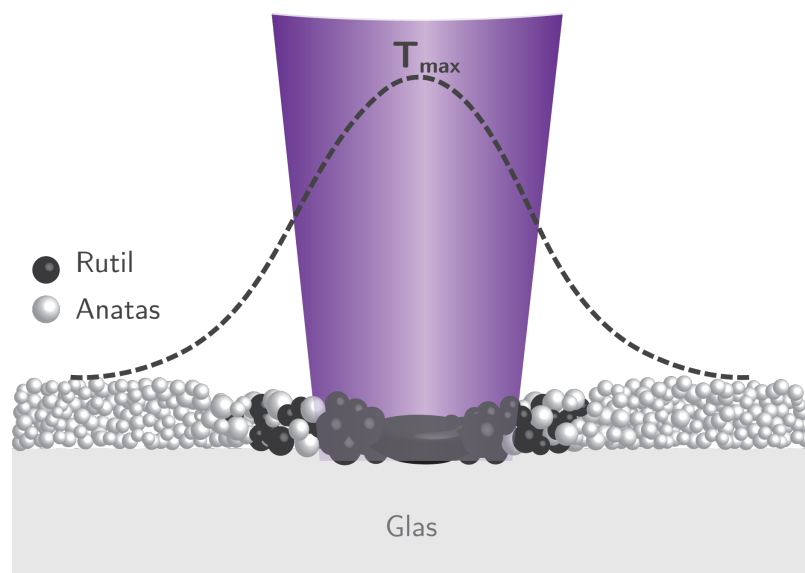


Abbildung 4.41: Schematische Darstellung des Ansatzes des laserinduzierten Sinterns von TiO_2 -Nanopartikelschichten und Temperaturprofil.

4.1 Strukturierung von Titandioxid-Nanopartikelschichten

Anhand von ToF-SIMS-Messungen der laserstrukturierten Nanopartikelschichten, die nach der Strukturierung mit einem Farbstoff (N719) gefärbt wurden, konnte die spezifische Oberfläche abgeschätzt werden. Diese beträgt in der nativen Schicht demnach $141\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und nimmt mit steigender Laserleistung ab. Bei Laserleistungen oberhalb von 35 mW bildet sich eine fraktale, netzartige Schicht. Die Länge dieser Netzstrukturen steigt mit zunehmender Laserleistung an. Bei einer Leistung von 100 mW beträgt sie z. B. $6\text{ }\mu\text{m}$.

Neben der Morphologie-Änderung wurde auch eine Änderung der optischen Eigenschaften beobachtet. Je nach verwendeter Laserleistung erscheinen die strukturierten Bereiche in unterschiedlichen Farben. Ab einer Laserleistung von 35 mW werden die Bereiche dunkler. Mithilfe eines Mikroskop-Spektrometers konnte die wellenlängenabhängige Reflexion und Transmission untersucht werden. Die Reflexion in Bereichen, die bei 5 bis 30 mW strukturiert wurden, ist stark wellenlängenabhängig. Dies kann auf Streuungs- und Beugungseffekte zurückgeführt werden. Die versinterten Linien weisen unterschiedliche Breiten auf und können so für das Licht wie ein Beugungsgitter wirken, wodurch die Reflexion bei verschiedenen Wellenlängen verstärkt bzw. vermindert wird. Die Reflexion der Blöcke nimmt oberhalb von 35 mW stark ab. Aufgrund der rauen Oberfläche der fraktalen Netzstruktur wird das Licht vermutlich nicht mehr so stark reflektiert. Es ist auch keine Wellenlängenabhängigkeit mehr erkennbar. Als weitere Erklärung für die Dunkelfärbung ist das Auftreten von Ti_2O_3 oder Defekten denkbar. Da es sich bei Titandioxid um ein Fotokatalysator handelt, könnten durch die Bestrahlung mit UV-Licht freie Elektronen und Valenzbandlücken gebildet werden. Durch verschiedene Reaktionen ist es so möglich, dass das Titandioxid reduziert wird und sich Sauerstofffehlstellen bilden.

Weiterhin induziert der Temperaturanstieg eine Umwandlung von Anatas zu Rutil. Anhand von orts aufgelösten Raman-Messungen konnte gezeigt werden, dass diese Umwandlung lokal auf den belichteten Bereich begrenzt und von den Laserparametern abhängig ist. Eine höhere Laserleistung bzw. Pulslänge führt zu einer stärkeren Umwandlung. Das Verhältnis von Anatas zu Rutil wurde durch XRD-Analysen bestimmt. Mit steigender Laserleistung nimmt der Anteil von Rutil zu, während der Anatas-Anteil abnimmt. Die Kristallitgröße wurde ebenfalls aus den XRD-Daten bestimmt. Bei Anatas bleibt sie annähernd konstant. Bei Rutil ändert sich die

Ergebnisse und Diskussion

Kristallitgröße bis zu einer Leistung von 20mW kaum, oberhalb von 20mW nimmt sie um den Faktor 2 ab.

Die Morphologie und Kristallstruktur der beleuchteten Bereiche ist von den Laserparametern, wie der Laserleistung und der Pulslänge, abhängig. Diese können der Temperatur und der Heizzeit zugeordnet werden. In der photothermischen Bearbeitung lässt sich die Temperatur über die Laserleistung anpassen [219]. Aufgrund der schnellen Heiz- und Abkühlraten entspricht die Pulslänge der Heizzeit. Eine quantitative Analyse der Temperaturprofile auf Grundlage einer einfachen Temperaturrechnung ist nicht möglich [219], da zum einen die thermischen und optischen Konstanten von TiO_2 -Nanopartikeln weitestgehend unbekannt sind, zum anderen ändern sich die Wärmeleitfähigkeit und die Reflektivität während der Belichtung, da die Partikel verschmelzen. Diese Änderung ist ebenfalls unbekannt und kann daher nicht in einem einfachen Modell berücksichtigt werden. Es ist jedoch ein Vergleich mit Literaturwerten möglich, um eine Einordnung der erreichten Temperaturen zu erlangen. Die Schmelztemperaturen von massivem Anatas und Rutil sowie von Anatas- und Rutil-Nanopartikeln sind in Tabelle 4.17 aufgeführt. Oberhalb von 2075K schmilzt Anatas, oberhalb von 2143K Rutil [6]. Die Schmelztemperatur der Nanopartikel liegt bei 1900K [6]. Bei 900 bzw. 1100K kann das Kornwachstum von nanokristallinem Rutil bzw. Anatas beobachtet werden (T_{sinter}) [311, 312]. Diese Werte wurden mit konventionellen Heiztechniken bei Heizzeiten von 15 bis 20 Stunden erreicht. Die hier verwendeten Heizzeiten liegen im Mikro- bzw. Millisekunden-Bereich. Somit weisen die gezeigten Ergebnisse darauf hin, dass bei der Laserbearbeitung Temperaturen weit über 1100K erreicht werden. Da teilweise kompakte Bereiche entstehen, könnten auch Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur von 1900K erreicht worden sein.

Tabelle 4.17: Schmelz- und Sintertemperaturen von Anatas und Rutil.

	Anatas	Rutil
$T_{\text{m, massiv}}$ [K]	2075 [6]	2143 [6]
$T_{\text{m, NP}}$ [K]	1900 [6]	1900 [6]
T_{sinter} [K]	1100 [311]	900 [312]

4.1 Strukturierung von Titandioxid-Nanopartikelschichten

Neben der Morphologie-Änderung wurde auch die Umwandlung der Kristallstruktur der laserbearbeiteten Schicht beobachtet. Je nach Partikelgröße kann die Umwandlung von Anatas zu Rutil schon bei Temperaturen ab 550K erfolgen [313, 314]. Auch hier erfolgte das Heizen über mehrere Stunden. Diese Temperaturen werden bei der Laserstrukturierung vermutlich überschritten. Es konnte gezeigt werden, dass die Umwandlung stark von der Heizzeit abhängt.

Des Weiteren wurde die chemische Zusammensetzung mittels XPS und TEM untersucht. Es konnte anhand der XPS-Spektren gezeigt werden, dass sich der Oxidationszustand des Titans an der Oberfläche vermutlich nicht ändert, da keine charakteristischen Ti^{3+} bzw. Ti^{2+} -Peaks beobachtet werden konnten. Dies spricht gegen das Auftreten von reduziertem Ti_2O_3 bzw. Sauerstofffehlstellen an der Oberfläche, was eine mögliche Erklärung für die Dunkelfärbung der bearbeiteten Bereiche bei hohen Laserleistungen wäre. Es ist allerdings möglich, dass die Empfindlichkeit des XPS nicht ausreichte, um die entstandenen Sauerstofffehlstellen zu detektieren oder dass sich die Sauerstofffehlstellen im Volumen und nicht an der Oberfläche befinden und so mit dem XPS nicht nachgewiesen werden können. Sol et al. konnten beispielsweise zeigen, dass eine Dunkelfärbung bereits bei niedrigen Defektkonzentrationen von unter 1 % auftritt und somit unter der Nachweisgrenze des XPS (1 %) liegt [276, 315]. Oberhalb von Laserleistungen von 15mW sind sowohl in dem O1s- als auch in dem Si2p-Spektrum charakteristische Peaks von SiO_2 sichtbar. Der Silicium-Anteil nimmt mit steigender Laserleistung zu. Möglich wäre, dass die Nanopartikelschicht nicht mehr geschlossen ist und das SiO_2 des Glases so mit detektiert wird. Außerdem ist es denkbar, dass das SiO_2 durch die Temperaturen, die bei der Laserbearbeitung entstehen, an die Oberfläche diffundiert bzw. schmilzt und an der Oberfläche erstarrt. Die Glasübergangstemperatur von Kalknatronglas beträgt ca. 973K und die Schmelztemperatur 1673K [316]. Diese Temperaturen können bei der Laserbearbeitung, laut der Abschätzung mithilfe der Sinter- bzw. Schmelztemperaturen von Titandioxid, erreicht werden. Anhand von orts aufgelösten EDX-Spektren konnte gezeigt werden, dass offenbar keine Mischphasen, sondern getrennte TiO_2 - und SiO_2 -reiche Phasen auftreten. Eine EELS-Analyse deutet darauf hin, dass amorphes SiO_2 vorliegt. Anhand der vorliegenden EELS-Daten konnte nicht

Ergebnisse und Diskussion

eindeutig geklärt werden, ob kristallines TiO_2 , eine kristalline/amorphe TiO_2 -Mischung oder in geringen Mengen andere Titanoxide vorliegen.

Die lasersturkturierten TiO_2 -Nanopartikelschichten sind für verschiedene Anwendungen von Interesse. So konnte gezeigt werden, dass der Wirkungsgrad von Farbstoffsolarzellen durch Anoden, die mit dem Laser versintert wurden, im Vergleich zu herkömmlich hergestellten Anoden verändert und je nach verwendeten Laserparametern verbessert werden kann. Durch die Laserbearbeitung kann die Morphologie angepasst und somit der Lichteinfang verbessert werden. Neben photovoltaischen Anwendungen ist auch der Einsatz von laserbearbeiteten TiO_2 -Nanopartikelschichten als Katalysator denkbar. Wie in Kapitel 2.2.2 erklärt, zeigt Titandioxid photokatalytische Eigenschaften. Für den Einsatz als Katalysator ist eine Mikro-/Nanostrukturierung von Vorteil [317]. Es konnte gezeigt werden, dass die Morphologie der Nanopartikelschicht durch die Laserbearbeitung gezielt lokal angepasst werden kann. Aufgrund der größeren Bandlücke ist Anatas als Photokatalysator besser geeignet als Rutil, allerdings ergeben Mischungen aus beiden die beste katalytische Aktivität [5]. Bei der Laserbearbeitung kann der Anteil von Rutil durch die Laserparameter angepasst werden. So wäre es möglich die Leistung eines Katalysators aus Anatas-Nanopartikeln zu erhöhen. Die photokatalytische Leistung kann nicht nur durch eine Mischung aus Anatas und Rutil, sondern auch durch einen SiO_2 -Anteil verbessert werden [318-320]. Anhand der XPS-Daten konnte gezeigt werden, dass je nach verwendeter Laserleistung eine Mischung aus TiO_2 - und SiO_2 -reichen Phasen auftreten kann. Auch die Bildung von Defekten bzw. Sauerstofffehlstellen wirkt sich positiv auf photokatalytischen Eigenschaften aus [321-324]. Es konnte nicht geklärt werden, ob es zur Bildung von Defekten bzw. Sauerstofffehlstellen bei der Laserbearbeitung kommt, allerdings könnte die optische Dunkelfärbung der Nanopartikelschicht einen Hinweis darauf geben.

4.2 Strukturierung von hybriden Titandioxid/Gold-Nanopartikelschichten

Neben Nanopartikelschichten, die nur aus Titandioxid bestehen, sind für viele Anwendungen auch hybride Nanopartikelschichten, z. B. aus Titandioxid und Gold, interessant. So lässt sich die photokatalytische Aktivität von Titandioxid durch Zugabe von Gold-Nanopartikeln erhöhen. Auch die photovoltaische Leistung kann so gesteigert werden.

Ein weiterer Vorteil solcher hybrider Schichten ist, dass die Absorption im sichtbaren Wellenlängenbereich erhöht werden kann. Titandioxid-Nanopartikel absorbieren, wie in Kapitel 4.1 bereits gezeigt wurde, Licht im ultravioletten Bereich. Dadurch kann für die Laserbearbeitung nur ein Laser mit einer Wellenlänge unter 400 nm verwendet werden. Die Absorption von Licht im sichtbaren Bereich kann allerdings durch Zugabe von Metall-Nanopartikeln erhöht werden. So konnten beispielsweise Crespo-Monteiro et al. zeigen, dass durch Zugabe von Silber-Nanopartikeln eine Kristallisation von amorphen, nanoporösen TiO_2 -Schichten mit einem Laser im sichtbaren Bereich möglich ist, während ohne Silber-Nanopartikel eine Kristallisation nicht beobachtet werden konnte [325]. Neben Silber-Nanopartikeln eignen sich auch Gold-Nanopartikel. Lau et al. haben die Laserbearbeitung mit einem Infrarot-Laser von Zinkoxid-Mikropartikeln, die mit verschiedenen Anteilen von Gold-Nanopartikeln beladen waren, untersucht. Sie konnten zeigen, dass durch die Beladung mit Gold-Nanopartikeln niedrigere Energien ausreichen, um die Zinkoxid-Mikropartikel zu bearbeiten [326].

In diesem Kapitel wird die photothermische Bearbeitung von hybriden TiO_2/Au -Nanopartikelschichten vorgestellt. Es wird untersucht, welchen Einfluss die Zugabe von Gold auf die Morphologie, die Kristallstruktur und die chemische Zusammensetzung der nanoporösen TiO_2 -Nanopartikelschicht bei der Laserbearbeitung hat. Es wurden cw-Laser mit einer Wellenlänge von 355 und 532 nm verwendet. Des Weiteren wird der Einfluss der verwendeten Laserwellenlängen und -parametern analysiert und verglichen.

4.2.1 Charakterisierung der nativen Titandioxid/Gold-Nanopartikelschicht

Zur Herstellung der hybriden TiO_2/Au -Nanopartikel wurden zunächst Gold-Nanopartikel durch Laserablation in Wasser aus einem Gold-Target hergestellt.* Die entstandenen Gold-Nanopartikel wurden zentrifugiert und größenselektiert, so dass nur Partikel mit einer Größe von 6-12 nm verwendet wurden. Die Nanopartikel lagen in einer wässrigen Dispersion vor, die zu den ebenfalls in Wasser dispergierten TiO_2 -Nanopartikeln hinzugegeben wurde. Durch Einstellen des pH-Wertes auf 3 wurden die TiO_2 -Nanopartikel vollständig mit den Gold-Nanopartikeln geträgert, da das Titandioxid positiv geladen war, während die Gold-Nanopartikel negativ geladen waren. Die hybriden Partikel wurden filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das entstandene Nanopartikel-Pulver hatte eine deutlich höhere Schüttdichte als das Pulver der TiO_2 -Nanopartikel. Es war zudem rot/violett gefärbt (vgl. Abbildung 3.1). Der Gold-Anteil der hybriden Partikel lag bei 1 Gew.%.

Die Herstellung der nativen TiO_2/Au -Nanopartikelschicht erfolgte analog zur Herstellung der nativen TiO_2 -Nanopartikelschicht. Zunächst wurden die hybriden TiO_2/Au -Nanopartikel in Ethanol oder *tert*-Butanol im Ultraschallbad dispergiert. Dabei wurde eine 10 gew.%ige Dispersion hergestellt. Anschließend erfolgte die Beschichtung der gereinigten Glassubstrate durch *Spin Coating*. Die Schicht wurde hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften, Morphologie und Kristallstruktur untersucht.

Morphologie

Die native TiO_2/Au -Nanopartikelschicht unterscheidet sich in ihrem Aussehen von der nativen TiO_2 -Nanopartikelschicht. In Abbildung 4.42 (a) und (c) sind Fotografien der beiden Nanopartikelschichten gezeigt. Unter beiden Proben liegt ein Ausdruck des CENIDE-Logos†. Das Logo ist bei beiden Proben gut zu lesen. Während die TiO_2 -Schicht annähernd durchsichtig ist und

(*) Die Au-Nanopartikel wurden von Herrn Sven Reichenberger, Universität Duisburg Essen hergestellt.

(†) CENIDE - Center for Nanointegration Duisburg-Essen, Universität Duisburg-Essen, NanoEnergieTechnikZentrum, Carl-Benz-Straße 199, 47057 Duisburg.

4.2 Strukturierung von hybriden Titandioxid/Gold-Nanopartikelschichten

leicht in Regenbogenfarben changiert, erscheint die TiO_2/Au -Schicht ebenfalls durchsichtig, aber rötlich gefärbt (Abbildung 4.42 (a)).

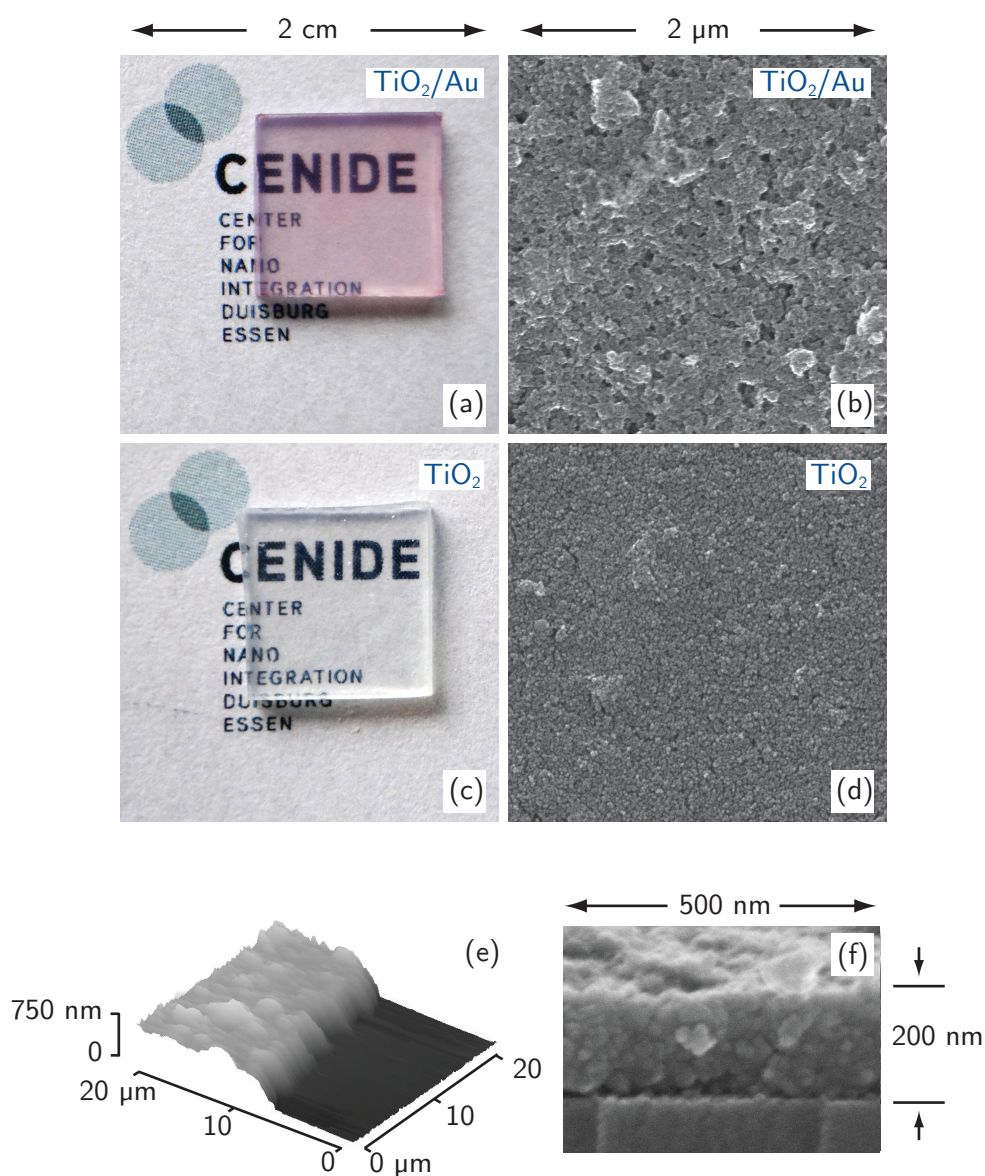


Abbildung 4.42: TiO_2 - (mittig) und hybride TiO_2/Au - (oben) Nanopartikelschicht auf Glas: Fotografie (a, c) und REM-Aufnahme (b, d). Schichtdickenbestimmung (unten) mit Hilfe von AFM (e) und REM (f) von hybriden TiO_2/Au -Nanopartikelschichten, die durch Spin Coating aus einer Dispersion in tert-Butanol (e) und Ethanol (f) hergestellt wurden.

Ergebnisse und Diskussion

In den REM-Aufnahmen in Abbildung 4.42 (c) und (d) ist zu sehen, dass die TiO_2/Au -Schicht größere Partikel aufweist als die TiO_2 -Schicht. Die Partikel der TiO_2/Au -Schicht sind nicht so eindeutig voneinander abgegrenzt, wie bei den TiO_2 -Nanopartikeln.

Die Schichtdicke wurde ebenfalls mittels AFM und REM bestimmt. In Abbildung 4.42 (e) ist die AFM-Aufnahme einer nativen Schicht gezeigt, in der ein Kratzer erzeugt worden ist. Die Schicht wurde aus einer Dispersion mit *tert*-Butanol hergestellt und ist ca. 700nm dick. Zum Vergleich zeigt Abbildung 4.42 (f) die REM-Aufnahme einer Bruchkante. Die Schichtdicke beträgt hier ca. 200nm, da die Schicht aus einer ethanolischen Dispersion hergestellt wurde. Über die komplette Dicke ist die Schicht annähernd homogen.

Optische Eigenschaften

Die optischen Eigenschaften der Schichten wurden mithilfe der UV/Vis-Spektroskopie untersucht. In Abbildung 4.43 sind die Transmissionsspektren von unbeschichtetem Glas sowie von Glas, das mit TiO_2 - bzw. hybriden TiO_2/Au -Nanopartikeln beschichtet wurde, dargestellt. Die Schichtdicken der beiden Proben sind vergleichbar. Es ist deutlich erkennbar, dass das Glassubstrat, das mit TiO_2/Au -Nanopartikeln beschichtet ist, die geringste Transmission aufweist. Im Wellenlängenbereich unter 320nm konnte keine Transmission gemessen werden. Die Transmission steigt zunächst steil bis zu 30% bei 390nm an. Danach erfolgt ein flacher Anstieg auf 75% bei 1000nm. Im Wellenlängenbereich von 530 bis 560nm ist ein leichtes Minimum zu erkennen, das auf die Plasmonenresonanz der Gold-Nanopartikel zurückgeführt werden kann. Wie in Kapitel 4.1.1 besprochen, liegt die Transmission der unbeschichteten Glassubstrate im Wellenlängenbereich von 1000 bis 360nm bei knapp 90% und nimmt unterhalb von 360nm stark ab, so dass unter 290nm kein Licht durchgelassen wird. Die Transmission der mit TiO_2 -Nanopartikeln beschichteten Glassubstrate beträgt im Wellenlängenbereich von 600 bis 1000nm ca. 80%. Unterhalb von 600nm fällt die Transmission ab und erreicht bei 390nm einen Wert von 65%. Danach erfolgt ein steiler Abfall auf 0% unterhalb von 315nm.

4.2 Strukturierung von hybriden Titandioxid/Gold-Nanopartikelschichten

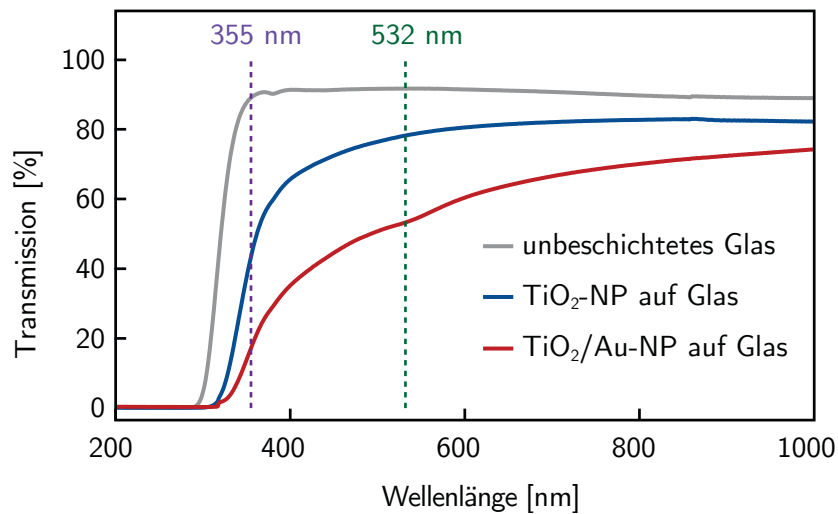


Abbildung 4.43: Transmissionsspektren von unbeschichtetem Glas (grau), der nativen TiO₂- (blau) und der nativen TiO₂/Au- (rot) Nanopartikelschicht auf Glas.

Zusätzlich zu den Transmissionsmessungen mit dem UV/Vis-Spektrometer wurden ebenfalls Reflexions- und Transmissionsmessungen mithilfe der beiden Laser durchgeführt. Die Absorption wurde anhand von Gleichung 3.7 aus den beiden Werten berechnet. In Tabelle 4.18 sind die gemessenen bzw. berechneten Werte für vergleichbare Schichtdicken aufgeführt. Die Reflexion des Laserlichtes mit einer Wellenlänge von 355 nm ist bei beiden Nanopartikelmaterialien gleich, allerdings reflektieren die hybriden Nanopartikel das sichtbare Licht mit einer Wellenlänge von 532 nm geringfügig stärker. Große Unterschiede sind in der Transmission zu sehen. Die TiO₂-Schicht hat eine Transmission von 47% bei 355 nm und von 85% bei 532 nm. Mit einer Transmission von 14% bei 355 nm und 57% bei 532 nm ist die Transmission der hybriden TiO₂/Au-Nanopartikelschicht deutlich niedriger. Somit ist die Absorption des Laserlichtes im UV-Bereich ($\lambda=355$ nm) der hybriden Partikelschicht mit 81% fast doppelt so hoch wie der TiO₂-Partikelschicht mit 48%. Im sichtbaren Bereich ist die Absorption der hybriden Partikelschicht mit 37.5% sogar mehr als dreimal so hoch wie in der TiO₂-Partikelschicht (11%). Anhand der höheren Absorption im UV-Bereich lässt sich vermuten, dass durch die Zugabe der Gold-Nanopartikel eine Bearbeitung mit dem UV-Laser bei niedrigeren Leistungen möglich sein sollte. Im Gegensatz zu den TiO₂-Nanopartikeln sollte auch eine Bearbeitung mit dem Vis-Laser möglich sein, da die Gold-Nanopartikel das Licht im sichtbaren Bereich stark absorbieren.

Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4.18: Reflexion, Transmission und Absorption von unbeschichtetem Glas, der nativen TiO_2 - und TiO_2/Au -Nanopartikelschichten auf Glas.

	$\lambda = 355 \text{ nm}$			$\lambda = 532 \text{ nm}$		
	Glas	TiO_2 auf Glas	TiO_2/Au auf Glas	Glas	TiO_2 auf Glas	TiO_2/Au auf Glas
Reflexion	7.9 %	4.8 %	4.8 %	6.5 %	4.0 %	5.5 %
Transmission	89 %	47 %	14 %	93 %	85 %	57 %
Absorption	3.1 %	48.2 %	81.2 %	0.5 %	11 %	37.5 %

Kristallstruktur

Die Kristallstruktur wurde mithilfe der Raman-Spektroskopie und der Röntgenbeugung untersucht. In Abbildung 4.44 (a) sind die Raman-Spektren der nativen TiO_2 - und TiO_2/Au -Nanopartikelschichten dargestellt. In beiden Spektren sind Banden von Anatas und Rutil zu sehen. Es ist kein großer Unterschied zwischen den beiden Spektren erkennbar. Die Analyse der Peak-Positionen zeigt, dass die Peaks der hybriden Nanopartikel zu höheren Wellenzahlen verschoben sind (siehe Tabelle 6.2, im Anhang). Die Verschiebung hat einen maximalen Wert von 4 cm^{-1} . Diese Verschiebung kann auf die unterschiedliche Partikelgröße zurückgeführt werden.

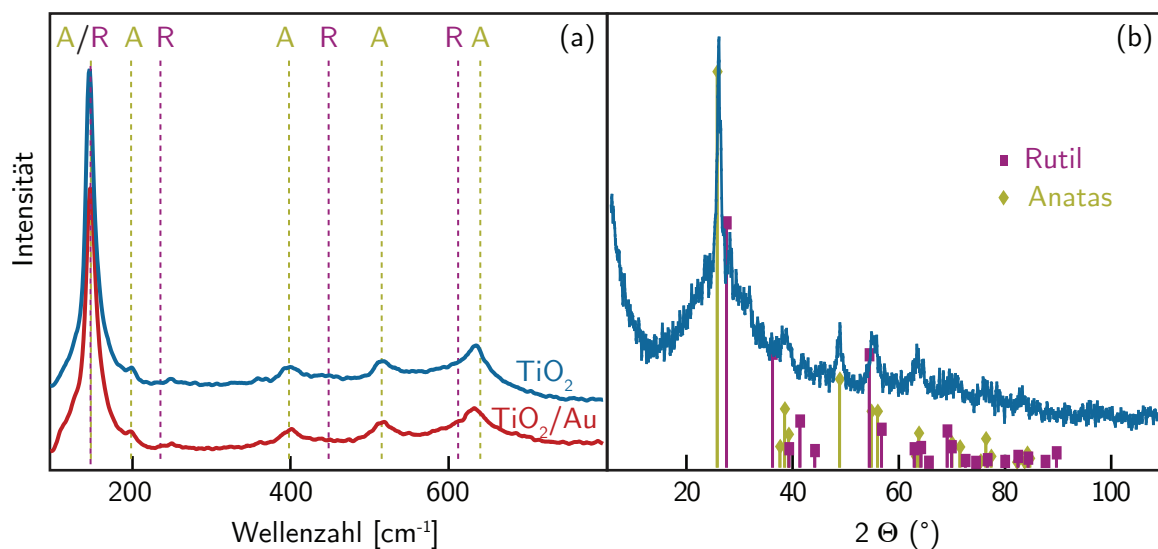


Abbildung 4.44: Raman-Spektrum (a) und Diffraktogramm (b) der nativen TiO_2 - und TiO_2/Au -Nanopartikelschicht. A steht für Anatas, R für Rutil.

4.2 Strukturierung von hybriden Titandioxid/Gold-Nanopartikelschichten

Die Analyse der Kristallitgröße und Phasenanteile erfolgte durch Untersuchung mittels Röntgenbeugung mit anschließender Rietveld-Verfeinerung*. Das Diffraktogramm der nativen TiO_2 /Au-Schicht ist in Abbildung 4.44 (b) dargestellt. Aufgrund der dünnen Nanopartikelschichten ergeben sich nur schwachen Peakprofile, die die Analyse der Daten erschweren. Die gezeigten Daten sind daher mit hohen Fehlern belastet. Neben den Peaks von Anatas und Rutil ist auch der breite Halo-Peak des Glases zu erkennen. Tabelle 4.19 zeigt die Phasenanteile und Kristallitgrößen von Anatas und Rutil in den TiO_2 und den hybriden TiO_2 /Au-Nanopartikeln. In den hybriden Partikeln ist mit 25% mehr Rutil enthalten als in den TiO_2 -Partikeln mit 11%.

Die Größe der Anatas-Kristallite ist in beiden Materialien ungefähr gleich groß, während die Rutil-Kristallite in den hybriden TiO_2 /Au-Partikeln fast viermal kleiner sind als in den TiO_2 -Partikeln. Die Unterschiede in den Phasenanteilen und in der Kristallitgröße von Rutil lassen sich darauf zurückführen, dass zwei verschiedene TiO_2 -Chargen verwendet wurden. Die beiden Chargen wurden bei unterschiedlichen Drücken und sonst gleichen Prozessparametern hergestellt. Für die TiO_2 -Partikelschichten wurde eine Charge verwendet, die bei einem Druck von 500 mbar synthetisiert wurden. Die Nanopartikel der zweiten Charge, die für die hybriden TiO_2 /Au-Nanopartikelschichten verwendet wurden, wurden bei einem Druck von 180-190 mbar hergestellt.

Tabelle 4.19: Phasenanteile und Kristallitgrößen der nativen TiO_2 - und hybriden TiO_2 /Au-Nanopartikelschichten.

	Phasenanteil [Gew. %]		Kristallitgröße [nm]	
	TiO_2 -NP	TiO_2 /Au-NP	TiO_2 -NP	TiO_2 /Au-NP
Anatas	89	75	9	11
Rutil	11	25	37	10

(*) Die Rietveld-Analyse wurde von Herrn Prymak, Institut für Anorganische Chemie, Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

4.2.2 Charakterisierung von Punktstrukturen

Die native TiO_2/Au -Nanopartikelschicht wurde sowohl mit einem UV-Laser ($\lambda=355\text{ nm}$) als auch mit einem Laser im sichtbaren Bereich ($\lambda=532\text{ nm}$) strukturiert. Durch die Gold-Nanopartikel ist die Absorption im sichtbaren Bereich erhöht, so dass ein Sintern der Nanopartikel möglich sein sollte. Bei der Strukturierung wurden Punktmuster bei verschiedenen Laserleistungen und Pulslängen, sowie großflächige Strukturen bei verschiedenen Leistungen erzeugt. Neben der Morphologie der entstandenen Strukturen wurde die Kristallstruktur untersucht. Bei den großflächig bearbeiteten Bereichen erfolgte zusätzlich eine Analyse der optischen Eigenschaften und der chemischen Zusammensetzung.

Morphologie

Die Morphologie der Punktstrukturen wurde mittels Lichtmikroskopie untersucht. In Abbildung 4.45 sind Punktmuster dargestellt, die in TiO_2 - ((a), (c)) und in hybriden TiO_2/Au -Schichten ((b), (d)) strukturiert wurden. Es wurden Blöcke aus 5×5 Punkten mit einem Abstand von $5\text{ }\mu\text{m}$ erzeugt. Innerhalb dieser Blöcke war die Laserleistung und Pulslänge konstant, sie wurden von Block zu Block variiert. Dabei wurde für die Strukturen in (a) und (b) der UV-Laser (355 nm) verwendet, für die Strukturen in (c) und (d) der Vis-Laser (532 nm). In den Lichtmikroskop-Aufnahmen sind drei verschiedene Modifikationsgrade erkennbar. Zum einen sind in den Punktblöcken bis auf den Markierungspunkt keine Strukturen sichtbar. Diese Bereiche sind rot und mit 1 markiert (e). Daneben sind Blöcke zu sehen, bei denen die einzelnen Punkte scharf voneinander abgegrenzt sind ((f), gelb, mit 2 markiert). Bei dem dritten Typ ((g), blau, mit 3 markiert) sind die Punkte vollständig zusammengeschmolzen.

Auf TiO_2 -Schichten, die mit dem Vis-Laser strukturiert wurden, sind bis zu einer Laserleistung von 200 mW keine Punktstrukturen erkennbar. Aufgrund der geringen Absorption (11%) hat hier die Leistungsdichte nicht ausgereicht, um die Nanopartikelschicht zu versintern. Es ist jedoch möglich, dass sich die Größe der Nanopartikel verändert hat, allerdings sind solche Änderungen nicht mit dem Lichtmikroskop nachweisbar. Bei der Laserbearbeitung mit einem UV-Laser auf diesen Proben sind größtenteils Bereiche mit einzelnen Punkten zu erkennen.

4.2 Strukturierung von hybriden Titandioxid/Gold-Nanopartikelschichten

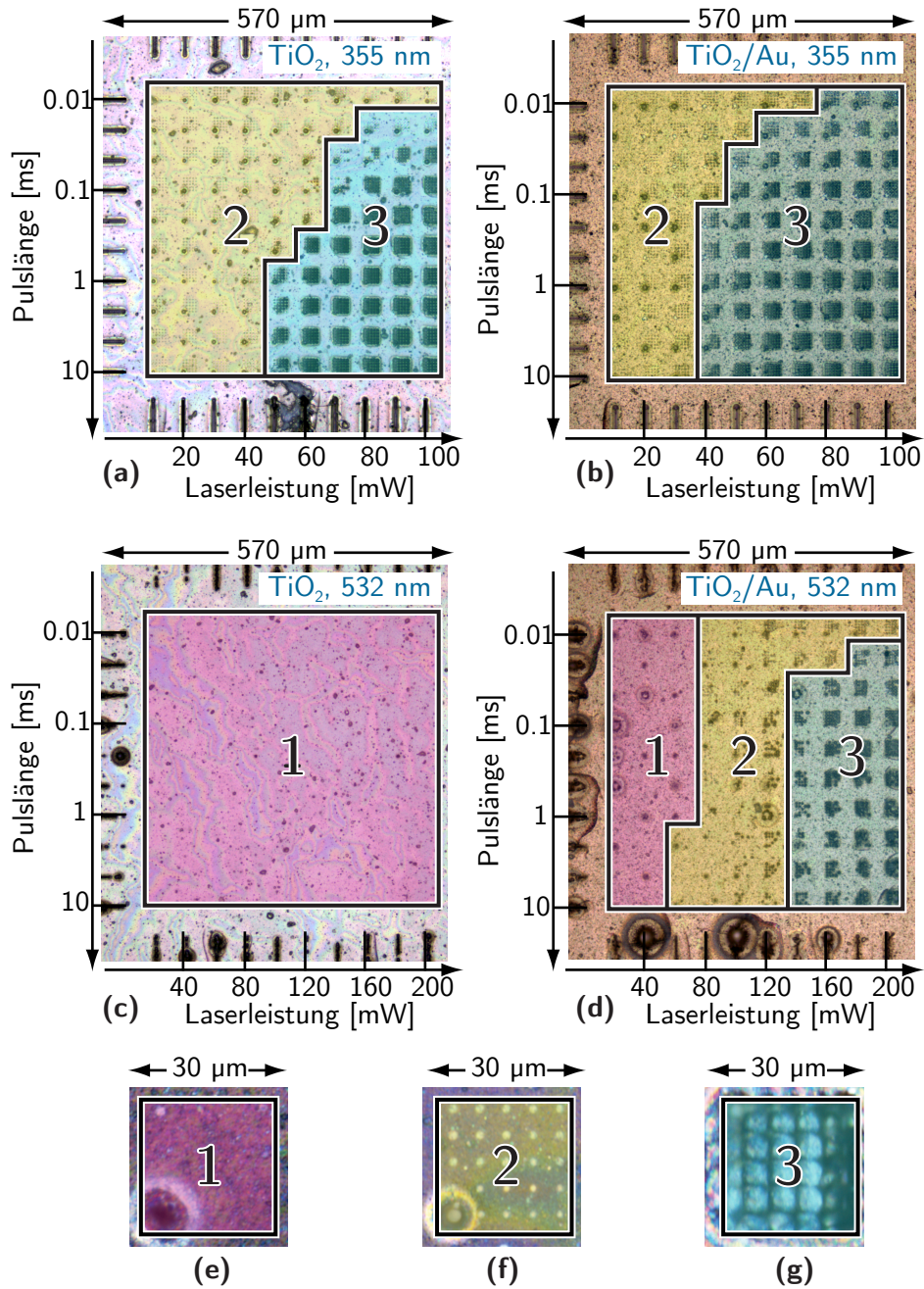


Abbildung 4.45: Lichtmikroskop-Aufnahmen von Punkten, die auf TiO_2 - und hybriden TiO_2/Au -Nanopartikelschichten bei beiden Laserwellenlängen erzeugt wurden: TiO_2 , 355 nm (a), TiO_2/Au , 355 nm (b), TiO_2 , 532 nm (c), TiO_2/Au , 532 nm (d). Die Pulslänge variiert von 0.01-10 ms und die Laserleistung von 10-100 mW ($\lambda=355$ nm) bzw. von 20-200 mW ($\lambda=532$ nm). Die verwendeten Parameter bei der Strukturierung waren: $\lambda=355$ nm, 532 nm, $d_{1/e}=0.6$ µm. Die Ausschnitte zeigen die drei Modifikationsgrade: keine Veränderung sichtbar (e), 5 x 5 Anordnung von einzelnen Punkten (f), 5 x 5 Anordnung von verschmolzenen Punktstrukturen (g) [327].

Ergebnisse und Diskussion

Bei Laserleistungen oberhalb von 50 mW bzw. Pulslängen oberhalb von 0.02 ms treten zusammengeschmolzene Punktblöcke auf. Durch die Zugabe von 1 Gew.% Gold-Nanopartikeln ändert sich bei beiden Wellenlängen die Morphologie. Bei Strukturen, die mit dem UV-Laser erzeugt wurden, treten ebenfalls Bereiche mit einzelnen Punkten und Bereiche, die vollständig verschmolzen sind, auf. Allerdings sind im Vergleich zu der TiO₂-Schicht schon bei Leistungen ab 40 mW und bei Pulslängen von 0.01 ms die verschmolzenen Bereiche zu finden. Der Anteil von verschmolzenen Punkten ist höher als bei der TiO₂-Schicht. Durch die Bearbeitung mit dem Vis-Laser treten alle drei Bereiche auf hybriden TiO₂/Au-Schichten auf. Bei Leistungen unterhalb von 40 mW ist keine Veränderung in der Schicht zu erkennen, von 50 bis 120 mW treten einzelne Punkte auf und oberhalb von 120 mW verschmolzene Bereiche. Durch die Zugabe von Gold wird die Absorption sowohl im UV- als auch im Vis-Bereich erhöht. Dadurch ist es möglich, die hybriden Schichten auch mit einem Vis-Laser zu bearbeiten. Bei der Bearbeitung mit einem UV-Laser sind bei gleichen Laserparametern höhere Modifikationsgrade im Vergleich zur TiO₂-Nanopartikelschicht möglich.

Zusätzlich zur lichtmikroskopischen Analyse wurde die Morphologie mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. In Abbildung 4.46 sind REM-Aufnahmen von Punkten, die mit einer Laserleistung von 50 (355 nm) bzw. 100 mW (532 nm) und Pulslängen von 5 ms und 50 μ s auf einer TiO₂-Schicht ((a), (b)) und auf einer hybriden TiO₂/Au-Schicht ((c)-(f)) erzeugt wurden, dargestellt. Bei der hybriden Schicht wurden beide Laser verwendet, bei der TiO₂-Schicht nur der UV-Laser. Beim Vis-Laser wurde die doppelte Leistung als mit dem UV-Laser verwendet, da die Absorption bei 532 nm mit 37.5% annähernd halb so groß ist, wie bei 355 nm mit 81.2%. Die entstandenen Punkte unterscheiden sich deutlich in ihrer Morphologie. Bei allen Punkten, die mit einer Pulslänge von 5 ms strukturiert wurden, ist in der Mitte ein runder, dunkler Bereich zu sehen. Um diesen Bereich ist bei der TiO₂-Schicht ein Ring aus zusammengeschmolzenen Aggregaten zu erkennen (Abbildung 4.46 (a)). Im äußeren Bereich sind vergrößerte, runde Aggregate erkennbar. Bei den hybriden TiO₂/Au-Schichten, die mit dem UV-Laser strukturiert wurden, ist der innere Bereich größer als bei der TiO₂-Schicht (Abbildung 4.46 (c)). Um den inneren Bereich sind feine Aggregate erkennbar.

4.2 Strukturierung von hybriden Titandioxid/Gold-Nanopartikelschichten

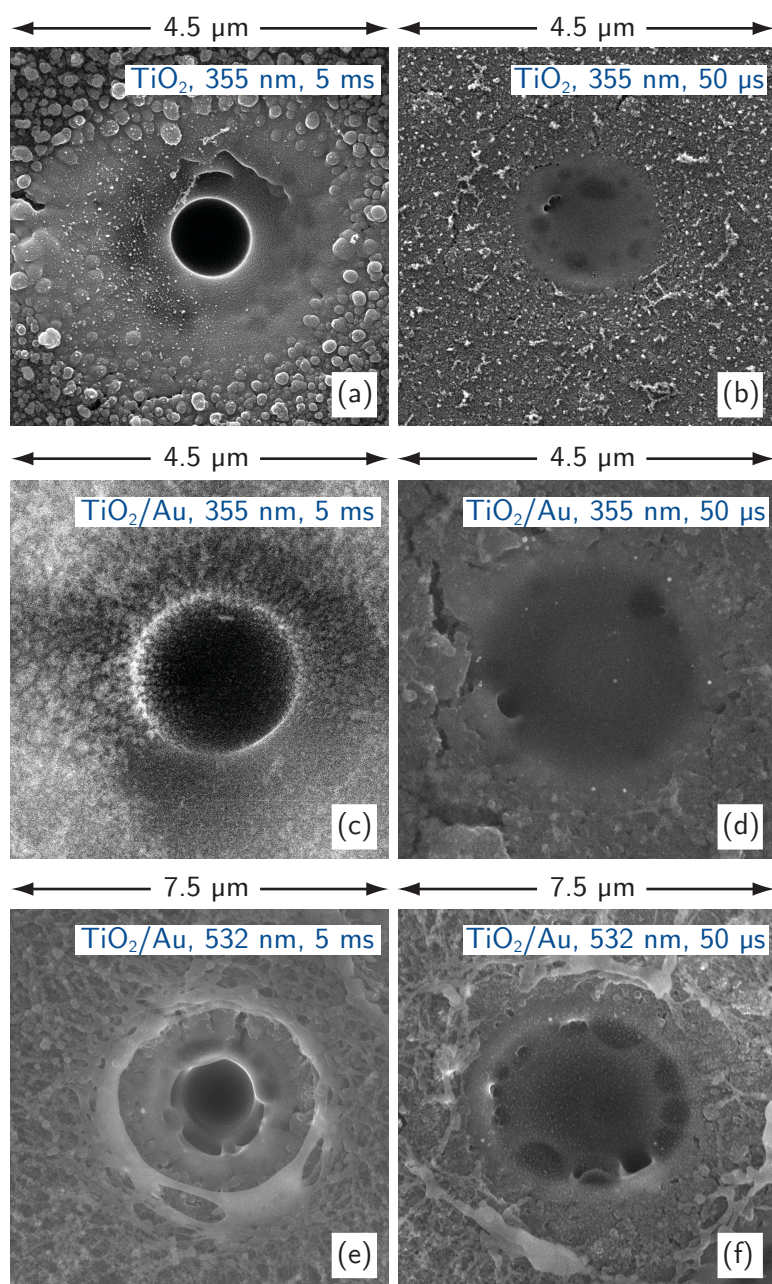


Abbildung 4.46: REM-Aufnahmen von Punkten, die auf TiO_2 - und hybriden TiO_2/Au -Nanopartikelschichten bei beiden Laserwellenlängen und einer Leistung von 50 mW (355 nm) bzw. 100 mW (532 nm) erzeugt wurden. Die Pulslänge beträgt 5 ms und 50 μs . Die verwendeten Parameter bei der Strukturierung waren: $\lambda = 355$ und 532 nm, $d_{1/e} = 0.6 \mu\text{m}$.

Ergebnisse und Diskussion

Diese Aggregate haben sich trotz Au/Pd-Beschichtung im REM stark aufgeladen und erscheinen in der Aufnahme weiß. Durch die Strukturierung mit dem Vis-Laser haben sich um den inneren Bereich verschmolzene Aggregate gebildet (Abbildung 4.46 (e)). Um diesen Bereich ist ein Ring aus Fäden entstanden. Diese Fäden treten nur bei der Strukturierung von hybriden Partikeln mit dem Vis-Laser auf.

Auch bei einer Pulslänge von 50µs unterscheiden sich die entstandenen Strukturen. Es treten keine dunklen Bereiche im Inneren auf. Dafür sind bei allen Strukturen die Partikel in der Mitte vollständig zusammengeschmolzen. Bei den TiO₂-Schichten ist ein schmaler Übergangsbereich zur nativen Schicht zu sehen, in dem die Aggregate größer sind als im nativen Zustand (Abbildung 4.46 (b)). Eine ähnlich Morphologie hat die Struktur der hybriden Schicht, die mit dem UV-Laser erzeugt wurde (Abbildung 4.46 (d)). Allerdings ist die Struktur größer als auf der TiO₂-Schicht. Zudem sind Risse in der nativen Schicht um den versinterten Bereich zu erkennen. Durch die Laserbearbeitung mit dem Vis-Laser sind auf der hybriden Schicht Netzstrukturen entstanden (Abbildung 4.46 (f)).

Die Unterschiede in den Strukturen lassen sich auf verschiedene Mechanismen bei der Laserbearbeitung zurückführen. Bei der Strukturierung von Titandioxid mit dem UV-Laser werden die Nanopartikel direkt erwärmt, da das Laserlicht fast ausschließlich in den Nanopartikeln absorbiert wird. Durch den Zusatz von Gold-Nanopartikeln wird das UV-Licht nicht nur in den TiO₂-Nanopartikeln sondern auch in den Gold-Nanopartikeln absorbiert. Die Wärme wird aufgrund von thermischer Diffusion auf die TiO₂-Nanopartikel übertragen. Dadurch wird das Titandioxid zum einen direkt, zum anderen indirekt erhitzt. Die Strukturen der hybriden Schichten sind daher deutlich größer als bei den TiO₂-Schichten. Titandioxid absorbiert sichtbares Licht praktisch nicht. Daher wird das Titandioxid in den hybriden TiO₂/Au-Partikeln fast ausschließlich indirekt über das Gold erwärmt.

4.2 Strukturierung von hybriden Titandioxid/Gold-Nanopartikelschichten

Kristallstruktur

Die hybriden TiO_2/Au -Nanopartikel bestehen zu ca. 75% aus Anatas. In Kapitel 4.1.2 konnte gezeigt werden, dass durch die Laserbearbeitung eine Umwandlung von Anatas in Rutil bei TiO_2 -Schichten stattfindet. Im folgenden wird untersucht, ob die Gold-Nanopartikel einen Einfluss auf die Umwandlung haben. Außerdem wird analysiert, ob durch die Zugabe von Gold auch bei sichtbarem Licht eine Umwandlung stattfindet. Die Umwandlung von Rutil zu Anatas wurde mithilfe der Raman-Spektroskopie untersucht.

Abbildung 4.47 zeigt Raman-Spektren, die vom Rand bis zur Mitte eines Punktes aufgenommen wurden. Die Punkte wurden mit dem UV-Laser (Abbildung 4.47 (a)) und dem Vis-Laser (Abbildung 4.47 (b)) bei einer Pulslänge von $50\mu\text{s}$ strukturiert. Die Leistung betrug 20mW (UV-Laser) bzw. 140mW (Vis-Laser). Die schwarz gefärbten Spektren wurden jeweils am Rand des Punktes aufgenommen. Sie zeigen typische Banden von Anatas bei 152, 198, 405, 512 und 634cm^{-1} und von Rutil bei 152, 247 und 610cm^{-1} . Es ist eine deutliche Blauverschiebung zu höheren Wellenzahlen im Vergleich zu Literaturwerten für Einkristalle zu erkennen (Anatas [271], Rutil [272]). Diese Blauverschiebung kann auf die kleine Partikelgröße der verwendeten Nanopartikel zurückgeführt werden. Die blau gefärbten Spektren wurden in der Mitte der jeweiligen Punkte aufgenommen. Das Spektrum des Punktes, der mit dem UV-Laser strukturiert wurde, zeigt deutlich ausgeprägte Banden von Rutil bei 268, 420 und 607cm^{-1} . Im Vergleich zu dem Spektrum der nativen Schicht ist hier eine Rotverschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen zu beobachten. Diese Rotverschiebung deutet auf größer werdende Partikel hin. Die Rutil-Banden des Punktes, der mit dem Vis-Laser erzeugt wurde, liegen bei 260, 425 und 607cm^{-1} . Die violett gefärbten Spektren wurden vom Rand bis zur Mitte aufgenommen. Die Spektren sind von unten nach oben mit dem Abstand vom Rand zur Punktstruktur zur besseren Darstellung verschoben. Die Gesamtintensität der Spektren ist im Inneren der Struktur am größten und nimmt zum Rand hin ab. Außerdem weisen die Spektren im Inneren höhere Intensitäten von Rutil auf. Demnach ist eine Umwandlung von Anatas zu Rutil zu beobachten. Diese Umwandlung ist lokal auf den beleuchteten Bereich begrenzt und tritt sowohl bei den

Ergebnisse und Diskussion

mit dem UV- als auch bei den mit dem Vis-Laser erzeugten Strukturen auf. Allerdings werden bei dem Vis-Laser deutlich höhere Leistungen benötigt, um ähnliche Raman-Spektren zu erhalten.

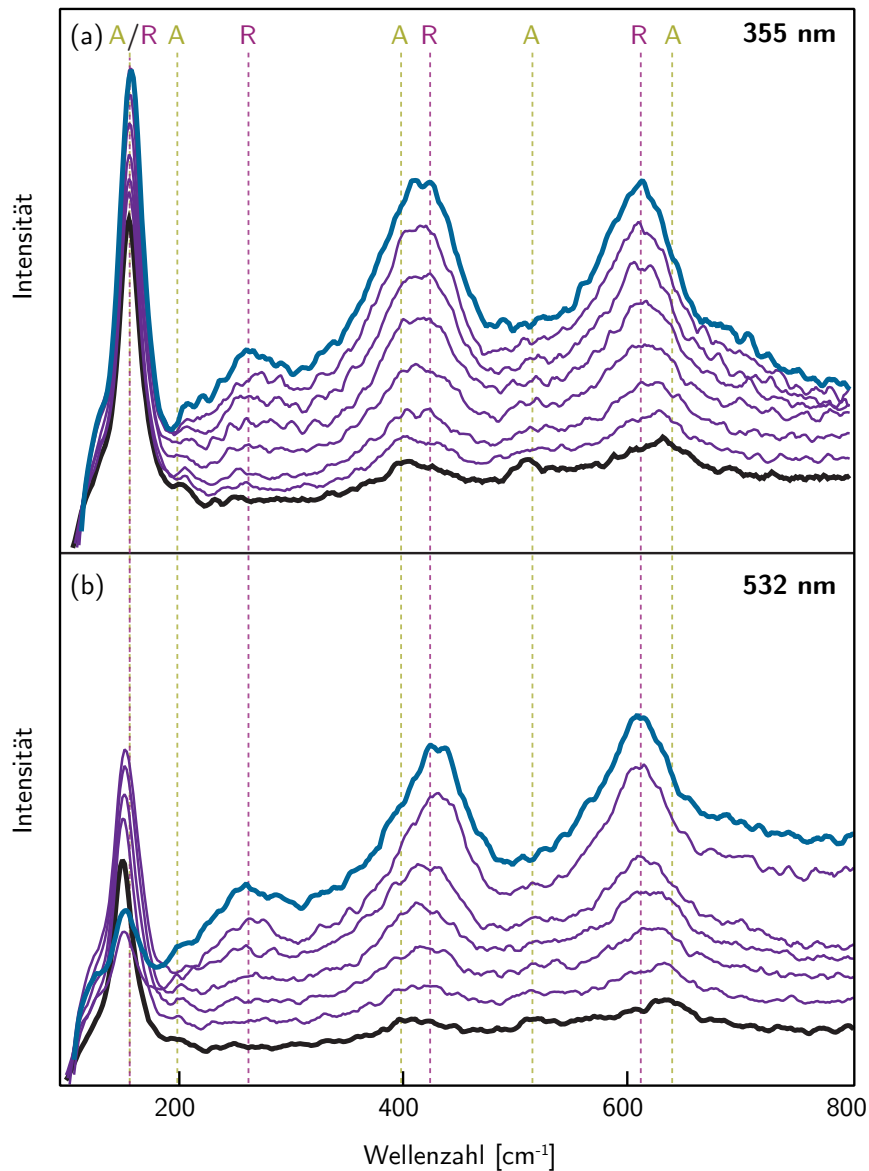


Abbildung 4.47: Raman-Spektren, die mit einer Schrittweite von $0.6\mu\text{m}$ vom Rand bis zur Mitte der jeweiligen Punktstruktur aufgenommen wurden (von unten nach oben dargestellt). Das schwarz gefärbte Spektrum wurde auf der nativen Schicht gemessen, das blau gefärbte in der Mitte der Struktur. Die verwendeten Parameter bei der Strukturierung waren: (a) $\lambda=355\text{nm}$, $d_{1/e}=0.6\mu\text{m}$, $P=20\text{mW}$, $\tau=50\mu\text{s}$, (b) $\lambda=532\text{nm}$, $d_{1/e}=0.6\mu\text{m}$, $P=140\text{mW}$, $\tau=50\mu\text{s}$. A steht für Anatas, R für Rutil.

4.2 Strukturierung von hybriden Titandioxid/Gold-Nanopartikelschichten

Zur Untersuchung der Umwandlung von Anatas zu Rutil in Abhängigkeit von den Laserparametern wurden Raman-Maps mit einem Abstand von $0.6\mu\text{m}$ über verschiedene Punktstrukturen aufgenommen. Die Punktstrukturen bestehen aus Blöcken mit jeweils 5×5 Punkten mit einem Abstand von $5\mu\text{m}$. Es wurden Pulslängen von 10 bis $50\mu\text{s}$ und Leistungen von 10 bis 20 mW (UV-Laser) bzw. 120 bis 140 mW (Vis-Laser) verwendet. Zur Abbildung wurde die Rutil-Bande bei 607cm^{-1} ausgewählt, da diese Bande die höchste Intensität aufweist. In der Map stehen dunkle Bereiche für eine niedrige Intensität der Rutil-Bande, helle Bereiche für eine hohe Intensität. Der Rutil-Anteil ist dort am höchsten, wo die Bereiche am hellsten sind. Sowohl bei einer verwendeten Wellenlänge von 355 nm als auch bei 532 nm ist zu erkennen, dass der Rutil-Anteil mit steigender Laserleistung und Pulslänge zunimmt.

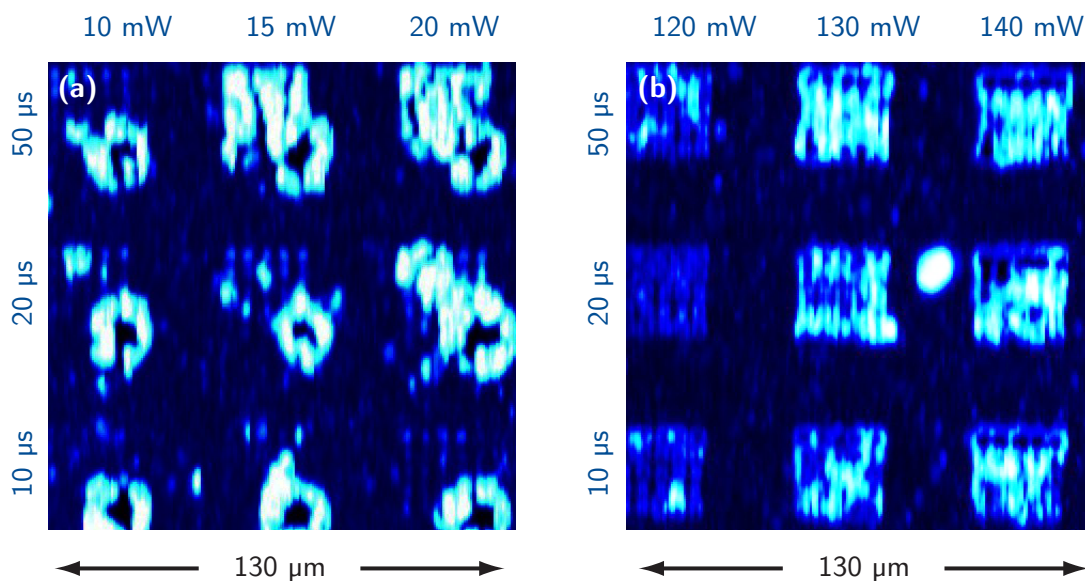


Abbildung 4.48: Raman-Map von 9 Punktblöcken mit jeweils 5×5 Punkten, die bei verschiedenen Leistungen und Pulslängen hergestellt wurden. Zur Abbildung wurde die Rutil-Bande bei 607cm^{-1} verwendet. Die verwendeten Parameter bei der Strukturierung waren: $\lambda = 355\text{nm}$, $d_{1/e} = 0.6\mu\text{m}$, $P = 10\text{-}20\text{mW}$, $\tau = 10\text{-}50\mu\text{s}$ (a) und $\lambda = 532\text{nm}$, $d_{1/e} = 0.6\mu\text{m}$, $P = 120\text{-}140\text{mW}$, $\tau = 10\text{-}50\mu\text{s}$ (b).

4.2.3 Charakterisierung von großflächig bearbeiteten Bereichen

Wie bereits in Kapitel 4.1.4 beschrieben ist für technische Anwendungen von lasergesinterten TiO_2/Au -Nanopartikelschichten häufig eine großflächige Bearbeitung von Vorteil, da sie je nach verwendeten Laserparametern eine homogene Modifikation erlaubt. Bei der großflächigen Bearbeitung wurden Linienmuster bei beiden Wellenlängen strukturiert, bei denen der Linienabstand und die Leistung variiert wurden. Die strukturierten Flächen wurden hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften, ihrer Morphologie, ihrer Kristallstruktur und ihrer chemischen Zusammensetzung untersucht.

Morphologie

Für eine genauere Untersuchung wurden die Strukturen im Rasterelektronenmikroskop untersucht. In Abbildung 4.49 sind REM-Aufnahmen von laserbearbeiteten TiO_2 - und hybriden TiO_2/Au -Schichten gegenübergestellt. Bei der Bearbeitung wurde die Laserleistung und die Laserwellenlänge variiert.

Die Morphologie der TiO_2 - und der hybriden Schicht, die mit dem UV-Laser bearbeitet wurden, unterscheiden sich signifikant voneinander. Bei Leistungen von 20 und 30 mW sind auf der TiO_2 -Schicht noch einzelne Linien erkennbar. Zwischen den Linien sind die Partikel verschmolzen. Die hybride Schicht ist homogen versintert, allerdings treten dort Risse auf. Die Partikel sind hier nicht vollständig verschmolzen, es haben sich größere Aggregate gebildet. Mit höherer Laserleistung werden die Risse in der Schicht größer. Bei einer Leistung von 40 mW treten bei der TiO_2 -Schicht feine, fraktale Netzstrukturen auf (vgl. Kapitel 4.1). Die hybride Schicht ist bei dieser Leistung vollständig geschlossen. Auf der Schicht haben sich Aggregate und auch Bereiche mit einer fraktalen Netzstruktur gebildet.

Bei der Bearbeitung mit dem Vis-Laser sind, wie in Kapitel 4.2.2 gezeigt wurde, aufgrund der geringeren Absorption höhere Leistungen nötig. Die Morphologie des Blocks, der bei 40 mW erzeugt wurde, ähnelt der Morphologie des Blocks, der mit dem UV-Laser bei 20 mW strukturiert wurde. Auch hier sind die einzelnen Aggregate größer geworden. Bei einer Leistung von 60 mW treten allerdings feine Netzstrukturen auf, die bei dem UV-Laser schon ab Leistun-

4.2 Strukturierung von hybriden Titandioxid/Gold-Nanopartikelschichten

gen oberhalb von 40 mW zu finden sind. Der Block mit 80 mW unterscheidet sich von der Morphologie kaum von dem Block bei 60 mW.

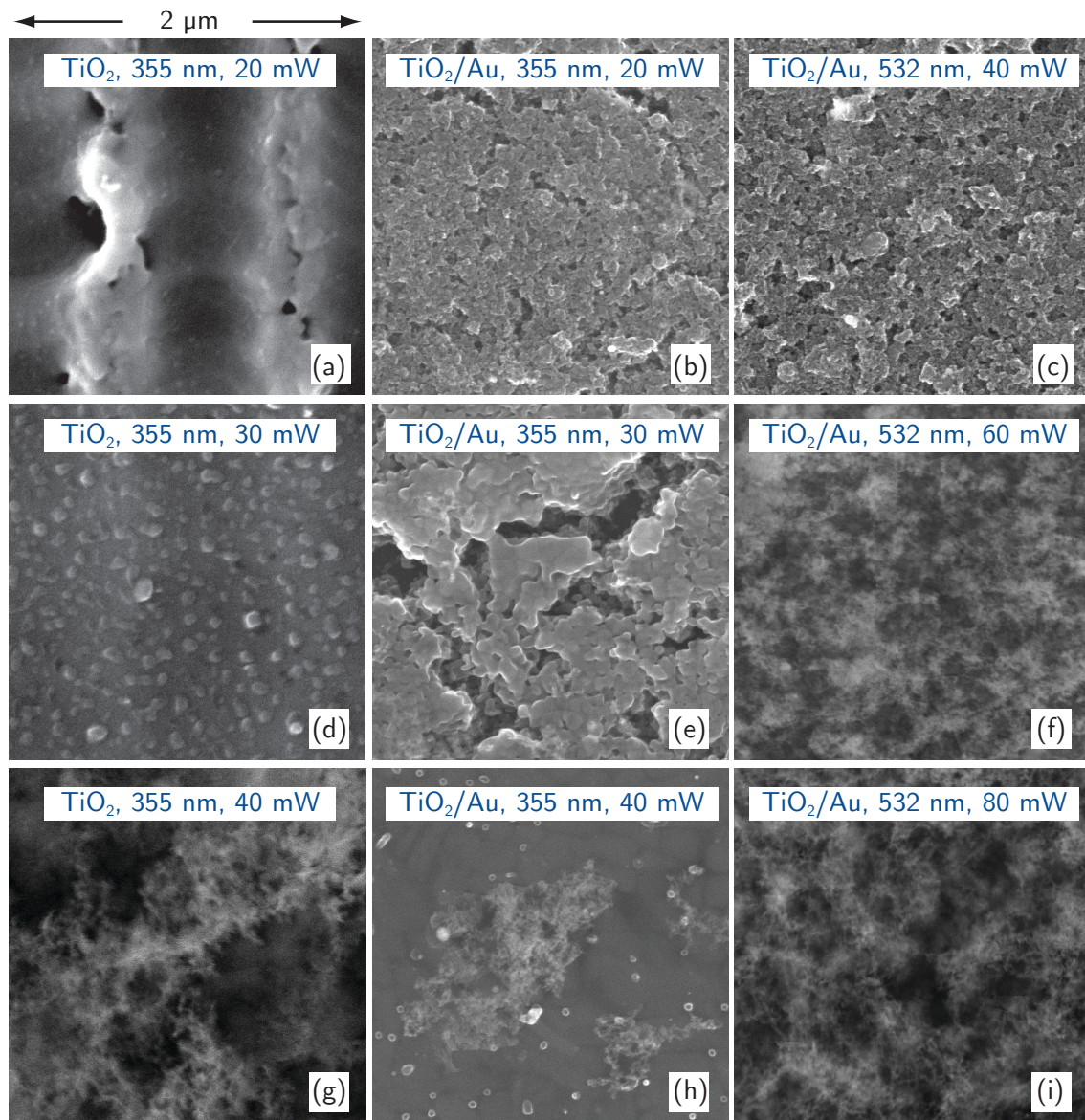


Abbildung 4.49: REM-Aufnahmen von Blöcken auf TiO₂- (links) und hybriden TiO₂/Au-Schichten (mitte & rechts), die bei verschiedenen Leistungen und Laserwellenlängen strukturiert wurden. Die verwendeten Parameter bei der Strukturierung waren: $l_{\text{Linien}} = 100 \mu\text{m}$, $d_{\text{Linien}} = 1 \mu\text{m}$, $d_{1/e} = 0.6 \mu\text{m}$, $v = 15 \text{ mm s}^{-1}$, $a = 150 \text{ mm s}^{-2}$, $P = 20\text{-}40 \text{ mW}$ (UV), $40\text{-}80 \text{ mW}$ (Vis).

Ergebnisse und Diskussion

Um die Morphologie innerhalb der Schicht zu untersuchen, wurden Querschnitts-REM-Aufnahmen von Bruchkanten angefertigt. In Abbildung 4.50 sind REM-Aufnahmen der Bruchkante von TiO_2 - und hybriden Nanopartikelschichten gezeigt. Dazu wurden lange Linien mit einem Abstand von $1\mu\text{m}$ bei verschiedenen Leistungen und beiden Laserwellenlängen erzeugt. Anschließend wurde die Probe in der Mitte quer zu den Linien durchgebrochen. Die Morphologie innerhalb der TiO_2 - und der hybriden Schicht, die mit dem UV-Laser strukturiert wurde, ähneln sich. Bei einer Leistung von 15mW sind die einzelnen Linien gut erkennbar. Innerhalb der Linien sind die Nanopartikel verschmolzen. Bei beiden Schichten sind an der unteren Grenzfläche der Schicht noch einzelne Aggregate zu sehen. Die Schicht wurde also nicht homogen versintert. Bei 25mW sind die Nanopartikel komplett verschmolzen und es haben sich Aggregate auf der Oberfläche gebildet. Es ist ein Übergang von der Nanopartikelschicht zum Substrat bei den TiO_2 -Nanopartikeln zu sehen, bei der hybriden Schicht nicht. Ab einer Laserleistung von 45mW treten feine Netzstrukturen auf beiden Schichten auf. Die Länge dieser Netzstrukturen nimmt mit steigender Laserleistung zu. Sie erreicht eine Länge von einigen Mikrometern bei hohen Laserleistungen. Die Morphologie der hybriden Schicht, die mit dem Vis-Laser strukturiert wurde, unterscheidet sich von den Schichten, die mit dem UV-Laser strukturiert wurden. Bei Leistungen bis 60mW tritt keine Veränderung in der Schicht auf. Die Nanopartikel innerhalb der Schicht sind bei dieser Leistung nicht versintert worden. Ab Leistungen von 80mW treten feine Netzstrukturen auf. Die Länge nimmt mit steigender Laserleistung zu.

Anhand der Querschnitts-REM-Aufnahmen lässt sich die Schichtdicke in Abhängigkeit von der Laserleistung bestimmen. Aus der Schichtdicke können, wie in Kapitel 4.1.4 beschrieben, der Kompaktierungsfaktor und die Porosität abgeschätzt werden (Tabelle 6.3 im Anhang). Abbildung 4.51 zeigt die Daten für eine Probe, die mit dem UV-Laser bearbeitet wurde. Wie bei den TiO_2 -Nanopartikelschichten nimmt die Schichtdicke und die Porosität in Abhängigkeit von der Laserleistung ab und der Kompaktierungsfaktor zu. Bei der Bearbeitung mit dem Vis-Laser bleibt die Schichtdicke im Bereich von 10 bis 60mW und somit auch der Kompaktierungsfaktor und die Porosität konstant.

4.2 Strukturierung von hybriden Titandioxid/Gold-Nanopartikelschichten

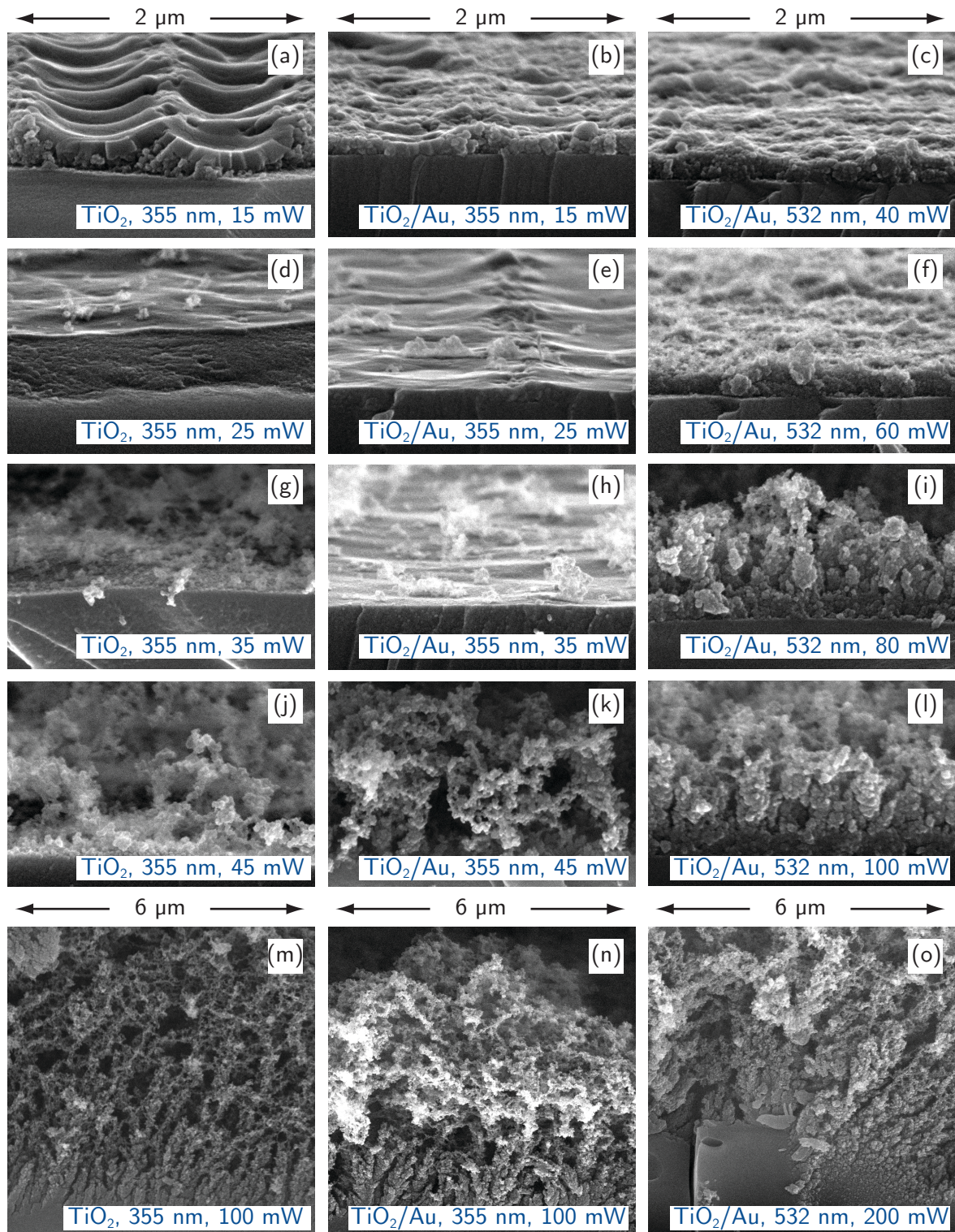


Abbildung 4.50: Querschnitts-REM-Aufnahmen von Blöcken auf TiO_2 - (links) und hybriden TiO_2/Au -Schichten (mitte & rechts), die bei verschiedenen Leistungen und Laserwellenlängen strukturiert wurden. Die verwendeten Parameter bei der Strukturierung waren: $l_{\text{Linien}} = 100 \mu\text{m}$, $d_{\text{Linien}} = 1 \mu\text{m}$, $d_{1/e} = 0.6 \mu\text{m}$, $v = 15 \text{ mm s}^{-1}$, $a = 150 \text{ mm s}^{-2}$, $P = 20\text{-}40 \text{ mW}$ (UV), $40\text{-}80 \text{ mW}$ (Vis).

Ergebnisse und Diskussion

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass neben der Laserleistung auch die Wellenlänge des Lasers einen Einfluss auf die Morphologie der strukturierten Nanopartikelschichten hat. Bei der Verwendung des Vis-Lasers kommt es auf den hybriden TiO_2/Au -Schichten in dem verwendeten Laserparameterbereich nicht zu einer vollständig glatt versinterten Schicht. Es ist ein direkter Übergang von unveränderter Nanopartikelschicht zur Netzstruktur zu beobachten. Bei der Strukturierung mit dem UV-Laser treten neben unveränderten Bereichen und Netzstrukturen auch versinterte Bereiche auf. Abhängig von der Laserleistung sind in diesen Bereichen einzelne, versinterte Linien zu erkennen oder die Linien gehen ineinander über, so dass die Flächen vollständig homogen versintert sind.

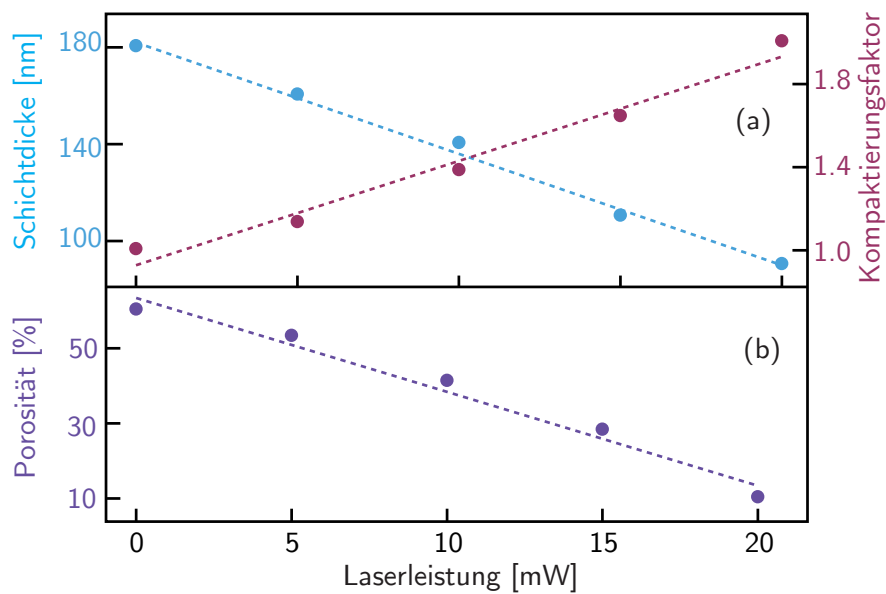


Abbildung 4.51: Schichtdicke (a, links), Kompaktierungsfaktor (a, rechts) und Porosität (b) in Abhängigkeit von der Laserleistung für eine TiO_2/Au -Nanopartikelschicht, die mit dem UV-Laser bearbeitet wurde. Die verwendeten Parameter bei der Strukturierung waren: $l_{\text{Linien}} = 100 \mu\text{m}$, $d_{\text{Linien}} = 1 \mu\text{m}$, $d_{1/e} = 0.6 \mu\text{m}$, $v = 15 \text{ mm s}^{-1}$, $a = 150 \text{ mm s}^{-2}$, $P = 5\text{--}20 \text{ mW}$.

Optische Eigenschaften

Zur Untersuchung der optischen Eigenschaften wurden Blöcke mit einer Größe von $(100 \times 100) \mu\text{m}^2$ strukturiert. Der Linienabstand beträgt $1 \mu\text{m}$ und die Leistung wurde bei den Strukturen, die mit dem UV-Laser erzeugt wurden, von Block zu Block um 5 mW zwischen 5 und 45 mW variiert und beim Vis-Laser von Block zu Block um 10 mW im Bereich von 10 bis 90 mW. Abbildung 4.52 zeigt eine Übersicht der verschiedenen Schichten. Die TiO_2 -Schicht wurde nur mit dem UV-Laser bearbeitet, die hybride Schicht bei beiden Laserwellenlängen. Auffällig sind die unterschiedlichen Farben der einzelnen Blöcke. Die Blöcke, die mit dem UV-Laser auf TiO_2 -Schichten erzeugt wurden, sind im Lichtmikroskop deutlicher zu sehen, als die Blöcke, die auf hybriden TiO_2/Au -Schichten mit dem UV-Laser strukturiert wurden.

Bei hohen Leistungen (ab 35 mW) sind die Blöcke in den TiO_2 -Nanopartikelschichten dunkler als auf den hybriden Schichten, dies ist auch in den Detailaufnahmen ((d), (e), (g), (h) (j) und (k)) zu erkennen. Bei der hybriden Schicht, die mit dem Vis-Laser strukturiert wurde, sind erst oberhalb von 30 mW Veränderungen in der Schicht zu sehen. Bei 40 mW sind einzelne schwarze Flächen auf dem bearbeiteten Block zu sehen. Diese Flächen sind bei 50 mW zahlreicher vorhanden und bei 60 mW ist fast der komplette Block schwarz gefärbt. Die Detailaufnahmen zeigen deutliche Unterschiede zu den Strukturen, die mit dem UV-Laser erzeugt wurden. Bei 60 und 90 mW sind unterschiedliche Bereiche vorhanden.

Zur weiteren Untersuchung wurden Transmission und Reflexion der einzelnen Blöcke mithilfe des Mikroskop-Spektrometers bestimmt. In Abbildung 4.53 sind die Spektren der Blöcke auf der hybriden TiO_2/Au -Schicht dargestellt, die mit dem UV-Laser und dem Vis-Laser strukturiert wurden. Im Folgenden wird die Transmission und Reflexion der laserbearbeiteten hybriden TiO_2/Au -Schicht diskutiert. Die Diskussion der TiO_2 -Nanopartikelschicht ist in Kapitel 4.1.4 beschrieben. Die Transmission der nativen Schicht beträgt bei einer Wellenlänge von 400 nm ca. 75 % und steigt bis auf 97 % bei 900 nm an. Auf den laserbearbeiteten Blöcken ist die Transmission meist niedriger. Sie liegt beispielsweise auf dem Block, der mit dem UV-Laser bei 15 mW strukturiert wurde, bei ca. 45 % (400 nm) und steigt bis auf 90 %.

Ergebnisse und Diskussion

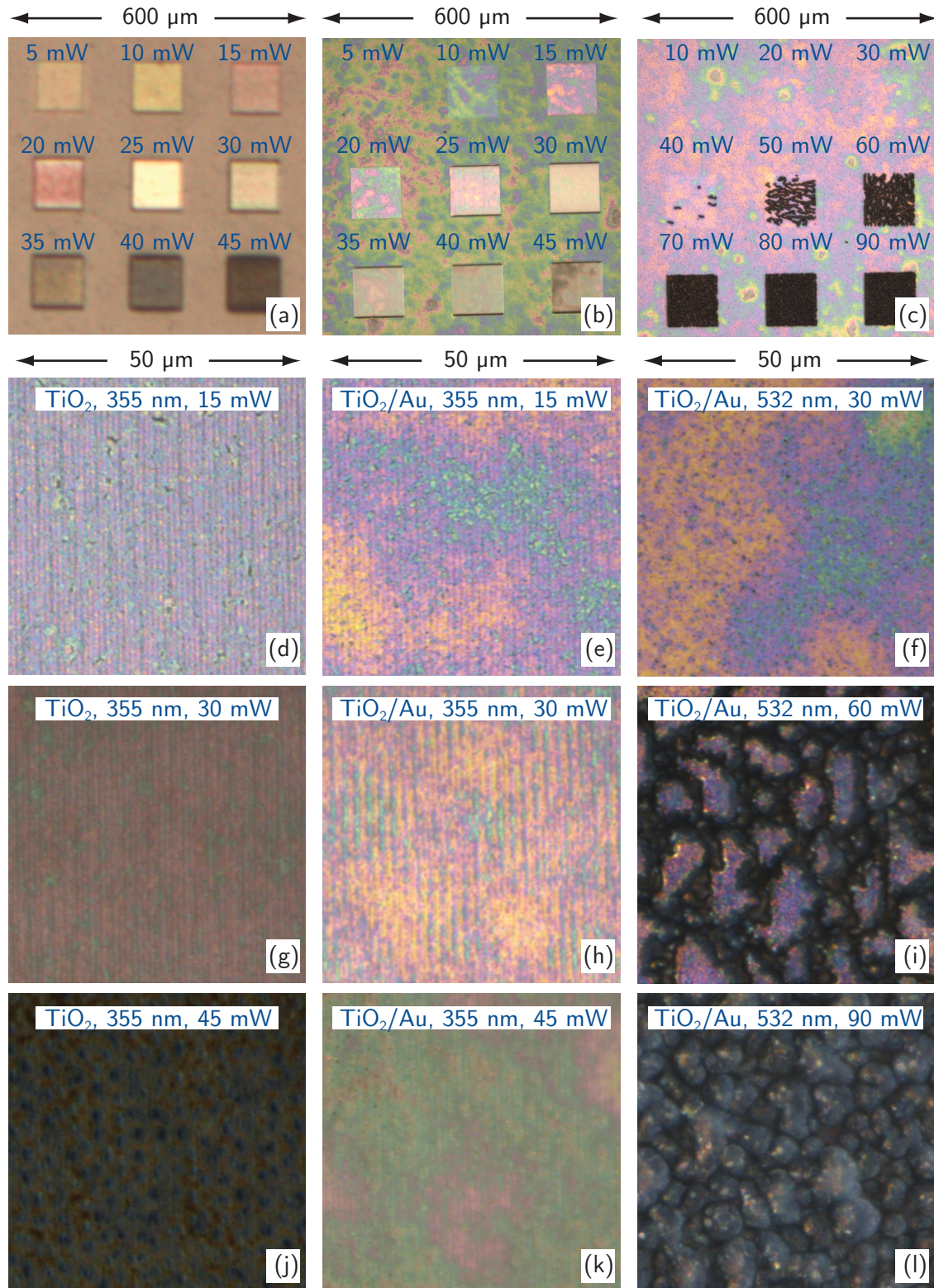


Abbildung 4.52: Lichtmikroskop-Aufnahmen von $(100 \times 100) \mu\text{m}^2$ großen Blöcken auf verschiedenen Schichten: TiO_2 , 355 nm (a), TiO_2/Au , 355 nm (b), TiO_2/Au , 532 nm (c). Die verwendeten Parameter bei der Strukturierung waren: $d_{\text{Linien}} = 1 \mu\text{m}$, $d_{1/e} = 0.6 \mu\text{m}$, $v = 15 \text{ mm s}^{-1}$, $a = 150 \text{ mm s}^{-2}$, $P_{\text{UV}} = 5\text{-}45 \text{ mW}$ und $P_{\text{Vis}} = 10\text{-}90 \text{ mW}$.

4.2 Strukturierung von hybriden Titandioxid/Gold-Nanopartikelschichten

Es ist allerdings kein eindeutiger Trend der Transmission in Abhängigkeit von der Laserleistung bei Verwendung des UV-Lasers zu erkennen. Bei den Blöcken, die mit dem Vis-Laser strukturiert wurden, nimmt die Transmission in Abhängigkeit von der Laserleistung ab. Bis zu einer Laserleistung von 30 mW ist die Transmission vergleichbar mit der der nativen Schicht. Bei 40 mW ist die Transmission deutlich niedriger. Sie startet bei 30 % (400 nm) und nimmt bis auf 65 % (900 nm) zu. Die niedrigste Transmission wurde auf dem Block, der mit 90 mW strukturiert wurde, gemessen. Sie liegt im Bereich von 15 (400 nm) bis 45 % (900 nm). Dieser Trend passt gut zu den Lichtmikroskop-Aufnahmen. Anhand der Aufnahmen konnte gezeigt werden, dass mit steigender Leistung die Blöcke immer dunkler werden. Dunkle Blöcke haben eine niedrigere Transmission.

Die Reflexion der nativen Schicht ist stark wellenlängenabhängig. Es sind Maxima im UV-, im grünen und im NIR-Bereich zu finden. Die höchste Reflexion beträgt 13 % (800 nm). Auf den laserstrukturierten Bereichen ändert sich die Reflexion. Die Reflexion der Blöcke, die mit dem UV-Laser strukturiert wurden, ist bei den meisten Leistungen höher als die Reflexion der nativen Schicht. Die höchste Reflexion wird auf dem Block, der mit einer Leistung von 20 mW mit dem UV-Laser erzeugt wurde, erhalten. Sie beträgt bei einer Wellenlänge von 760 nm 30 %. Es ist kein Trend in der Reflexion in Abhängigkeit von der Wellenlänge und der Laserleistung zu erkennen. Die Reflexion der Blöcke, die mit dem Vis-Laser erzeugt wurden, ist im allgemeinen niedriger als die Reflexion der nativen Schicht. Sie nimmt mit steigender Laserleistung ab. In Tabelle 6.4 und Tabelle 6.5 sind die Wellenlängen der Peakmaxima aufgeführt (siehe Anhang).

Wie in Kapitel 4.1.4 beschrieben, wurde die über einen Wellenlängenbereich von 400 bis 900 nm gemittelte Transmission und Reflexion bestimmt und daraus die Absorption berechnet. Die Daten sind in Tabelle 4.20 dargestellt. Die Absorption der Schicht, die mit dem UV-Laser bearbeitet wurde, liegt im Bereich von 0.4 bis 13.2 %. Im Gegensatz dazu steigt die Absorption der Schicht, die mit dem Vis-Laser bearbeitet wurde, ab einer Laserleistung von 50 mW stark bis auf 74.8 % bei 90 mW an. Unterhalb von 50 mW liegt die Absorption im Bereich von 2.0 bis

Ergebnisse und Diskussion

4.9%. Eine Erklärung für die Zunahme der Absorption kann die Dunkelfärbung der Blöcke sein, die ab einer Leistung oberhalb von 40 mW auftritt.

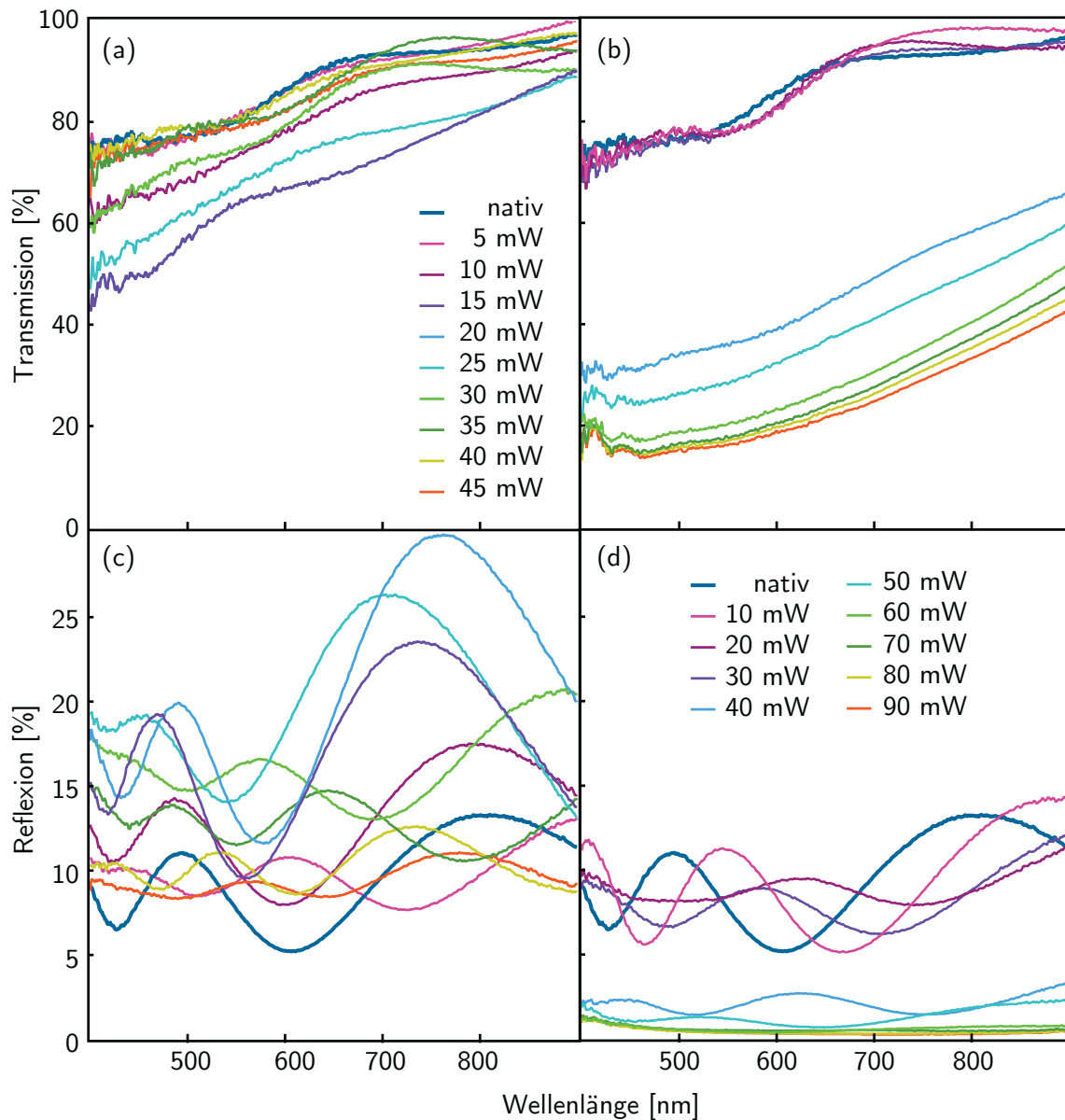


Abbildung 4.53: Transmissions- (a, b) und Reflexions- (c, d) Spektren von $(100 \times 100) \mu\text{m}^2$ großen Blöcken auf TiO_2/Au -Nanopartikelschichten, die bei verschiedenen Leistungen erzeugt wurden. Die verwendeten Parameter bei der Strukturierung waren: $\lambda = 355 \text{ nm}$ (a, c), 532 nm (b, d), $d_{\text{Linien}} = 1 \mu\text{m}$, $d_{1/e} = 0.6 \mu\text{m}$, $v = 15 \text{ mm s}^{-1}$, $a = 150 \text{ mm s}^{-2}$, $P = 5\text{--}45 \text{ mW}$ (a, c), $10\text{--}90 \text{ mW}$ (b, d).

4.2 Strukturierung von hybriden Titandioxid/Gold-Nanopartikelschichten

Die Transmission und Reflexion ändert sich stark in Abhängigkeit von der Laserleistung und der Laserwellenlänge. Bei Blöcken, die mit dem UV-Laser strukturiert wurden, ist kein Trend in Abhängigkeit von der Laserleistung zu erkennen. Dahingegen findet eine deutliche Abnahme der Transmission und Reflexion mit zunehmender Laserleistung bei Verwendung des Vis-Lasers statt.

Tabelle 4.20: Über den Wellenlängenbereich von 400 bis 900 nm gemittelte Reflexion, Transmission und Absorption für Flächen, die mit dem UV-Laser (violett) bzw. Vis-Laser (weiß) bearbeitet wurden.

Leistung [mW]	Reflexion [%]	Transmission [%]	Absorption [%]
nativ	9.7	88.0	2.3
5	9.8	88.1	2.1
10	13.5	80.5	6.3
15	17.3	69.5	13.2
20	20.9	69.5	9.6
25	19.8	73.2	7.0
30	16.2	81.8	2.0
35	12.7	86.9	0.4
40	10.4	87.2	2.4
45	9.5	85.4	5.1
10	9.4	88.6	2.3
20	9.0	87.7	2.0
30	8.3	86.8	3.3
40	2.1	46.4	4.9
50	1.4	39.1	51.5
60	0.7	30.2	59.5
70	0.6	27.4	69.1
80	0.4	26.2	72.0
90	0.4	24.8	74.8

Ergebnisse und Diskussion

Anhand von Lichtmikroskop-Aufnahmen konnte gezeigt werden, dass Blöcke, die mit dem UV-Laser strukturiert wurden, verschiedene Farben aufweisen. Bei der Strukturierung mit dem Vis-Laser treten schon bei niedrigen Leistungen (ab 40 mW) dunkle Bereiche innerhalb der Blöcke auf. Mit steigender Laserleistung werden diese Bereiche größer, bis sie ab einer Leistung von 70 mW den Block vollständig bedecken. Die Reflexion und Transmission nimmt in diesen Bereichen stark ab. Mögliche Erklärungen für die wellenlängenabhängige Änderung der Transmission und Reflexion auf den laserbearbeiteten Blöcken können Beugungs- und Streueffekte sein, wie in Kapitel 4.1.4 diskutiert. Für eine weitere Analyse ist die Betrachtung der Morphologie und der chemischen Zusammensetzung von Bedeutung.

Kristallstruktur

Anhand von Punktstrukturen konnte in Kapitel 4.2.2 gezeigt werden, dass sowohl bei der Strukturierung mit dem UV-Laser als auch bei der Strukturierung mit dem Vis-Laser eine Umwandlung von Anatas zu Rutil stattfindet. Die Umwandlung ist lokal auf den bestrahlten Bereich beschränkt und sowohl von der Laserleistung als auch der Pulslänge abhängig. Hier wurde die Änderung der Kristallstruktur bei der großflächigen Laserbearbeitung in Abhängigkeit von der Laserwellenlänge und -leistung untersucht. Dazu wurden Linienblöcke mit einem Linienabstand von 1 μm und Leistungen von 5 bis 35 mW (UV) bzw. 10 bis 70 mW (Vis) auf einer Probe erzeugt und mithilfe der Raman-Spektroskopie untersucht. In Abbildung 4.54 sind die Spektren der Blöcke, die mit dem UV- und Vis-Laser geschrieben wurden gegenüber gestellt.

Bei der Strukturierung mit dem UV-Laser sind nur bei einer Laserleistung von 5 mW Anatas-Banden vorhanden. Bei Leistungen über 5 mW treten ausschließlich Rutil-Banden auf. Die Intensität der Rutil-Banden nimmt zunächst mit der Laserleistung zu. Bei 20 mW haben sie die höchste Intensität und oberhalb von 20 mW nimmt die Intensität wieder ab. Die Zu- bzw. Abnahme der Intensität der Spektren lässt sich anhand der Partikelgröße und -struktur erklären. Die Partikel werden mit steigender Laserleistung zunächst größer, da sie versintern. Die Intensität ändert sich annähernd linear mit der Partikelgröße und nimmt daher zu. Ab einer

4.2 Strukturierung von hybriden Titandioxid/Gold-Nanopartikelschichten

Laserleistung von 25 mW treten feine Netzstrukturen auf und die Intensität nimmt wieder ab. Diese Tendenz konnte auch bei den TiO_2 -Nanopartikeln beobachtet werden (vgl. Kapitel 4.1.4). Anders als bei den TiO_2 -Partikeln tritt jedoch keine signifikante Verschiebung der Banden in Abhängigkeit von der Wellenlänge auf, wie in Tabelle 6.6 zu sehen ist (im Anhang).

Die Raman-Spektren der Blöcke, die mit dem Vis-Laser strukturiert wurden, unterscheiden sich deutlich von den Spektren der Blöcke, die mit dem UV-Laser bearbeitet wurden, wie in Abbildung 4.54 (b) zu sehen ist. Die Intensität der Spektren ist deutlich geringer. Bis zu einer Laserleistung von 20 mW sind ausschließlich Anatas-Banden vorhanden. Die Leistungen reichen demnach nicht aus, um eine Umwandlung zu bewirken. Bei Leistungen von 30 bis 60 mW sind sowohl Anatas- als auch Rutil-Banden zu sehen. Die Intensität der Anatas-Banden nimmt dabei mit steigender Laserleistung ab und die Intensität der Rutil-Banden zu. Es findet also eine teilweise Umwandlung statt, die mit steigender Laserleistung zunimmt. Ab einer Laserleistung von 70 mW treten nur noch Rutil-Banden auf. In Tabelle 6.6 sind die Wellenzahlen der Anatas- und Rutil-Banden aufgeführt (siehe Anhang). Es ist, wie bei der Strukturierung mit dem UV-Laser, keine signifikante Verschiebung in Abhängigkeit von der Laserleistung erkennbar.

Die Leistungen, die bei dem Vis-Laser benötigt werden, um eine Umwandlung zu erreichen sind deutlich größer, als die Leistungen, die bei dem UV-Laser erforderlich sind. Da die TiO_2 -Nanopartikel kein Licht im sichtbaren Bereich absorbieren und so bei der Strukturierung mit dem Vis-Laser nur indirekt über die Gold-Nanopartikel geheizt werden, ist der Wärmeeintrag bei gleicher Laserleistung geringer. Bei der Verwendung des UV-Lasers absorbieren sowohl die TiO_2 - als auch die Gold-Nanopartikel und werden demnach erhitzt. Der Wärmeeintrag ist dadurch größer und die Umwandlung findet bereits bei niedrigeren Leistungen statt. Die Intensität der Raman-Banden auf Blöcken, die mit dem UV-Laser geschrieben wurden, ist deutlich höher und ändert sich stark mit steigender Laserleistung.

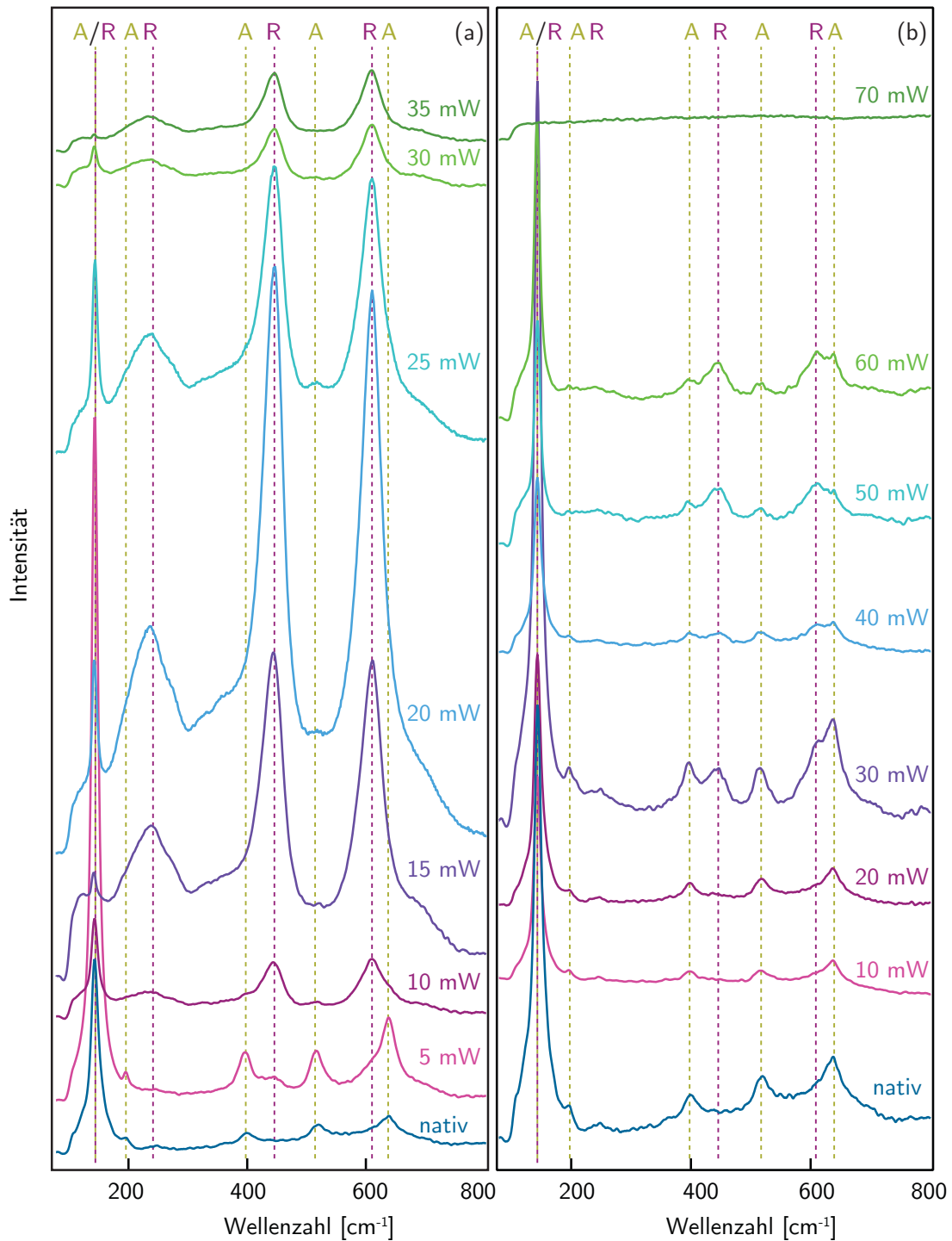


Abbildung 4.54: Raman-Spektren von Blockstrukturen auf TiO₂/Au-Nanopartikelschichten, die bei verschiedenen Leistungen mit dem UV- (a) und dem Vis- (b) Laser strukturiert wurden. Die verwendeten Parameter bei der Strukturierung waren: $\lambda = 355 \text{ nm}$ (a), 532 nm (b), $I_{\text{Linien}} = 0.5 \text{ mm}$, $d_{\text{Linien}} = 1 \mu\text{m}$, $d_{1/e} = 0.6 \mu\text{m}$, $v = 15 \text{ mm s}^{-1}$, $a = 150 \text{ mm s}^{-2}$, $P = 5\text{-}35 \text{ mW}$ (a), $10\text{-}70 \text{ mW}$ (b). A steht für Anatase, R für Rutil.

4.2 Strukturierung von hybriden Titandioxid/Gold-Nanopartikelschichten

Die Nanopartikel werden bei der Verwendung des UV-Lasers stärker versintert. Dabei ändert sich die Partikelgröße und die Intensität der Raman-Banden nimmt zu. Bei der Verwendung des Vis-Lasers kommt es nicht zu einer starken Versinterung und dadurch auch nicht zu einem Partikelwachstum. Die Raman-Intensität ist daher geringer.

In Abbildung 4.55 sind Raman-Spektren von TiO_2 - (a) und hybriden TiO_2/Au - (b) Nanopartikelschichten gegenübergestellt. Die Schichten wurden sowohl mit dem UV-Laser bei einer Leistung von 15 mW (violett) als auch mit dem Vis-Laser bei einer Leistung von 30 mW (grün) bearbeitet. Die TiO_2 -Schicht zeigt nach der Strukturierung mit dem Vis-Laser ein vergleichbares Spektrum, wie das der nativen Schicht vor der Laserbearbeitung. Anatas konnte demnach bei der verwendeten Leistung nicht mit dem Vis-Laser umgewandelt werden. Im Spektrum der hybriden Schicht, die mit den gleichen Laserparametern bearbeitet wurde, sind sowohl Anatas als auch Rutil-Banden zu sehen. Die Zugabe von 1 Gew.% Gold hat die Umwandlung von Anatas zu Rutil bei der Bearbeitung mit dem Vis-Laser ermöglicht. Bei der Verwendung des UV-Lasers ist bei beiden Schichten eine Umwandlung zu beobachten. Auffällig ist, dass die Intensität der Banden der hybriden Schicht deutlich größer ist als bei der TiO_2 -Schicht. Dies kann auf eine stärkere Versinterung und auf somit größere Partikel zurückgeführt werden. Ein weiterer Grund für die höhere Intensität kann ein oberflächenverstärkender Raman- (SERS-) Effekt des Goldes sein. Gold-Nanopartikel können die Raman-Intensität verstärken [173, 328, 329]. Dies ist bei der nativen Schicht nicht zu beobachten, allerdings ist der SERS-Effekt abhängig von der Größe der Gold-Partikel [330]. Bei der Laserbearbeitung ändert sich wahrscheinlich nicht nur die Größe der TiO_2 - sondern auch die der Gold-Nanopartikel. Daher ist es denkbar, dass der SERS-Effekt nicht bei allen Leistungen auftritt, sondern nur bei Laserleistungen, bei denen es zur Bildung von Gold-Nanopartikeln mit einer Größe kommt, die besonders gut verstärkt. Auch die Intensität der Banden nach der Bearbeitung mit dem Vis-Laser ist auf der hybriden Schicht höher als in dem Spektrum der nativen Schicht.

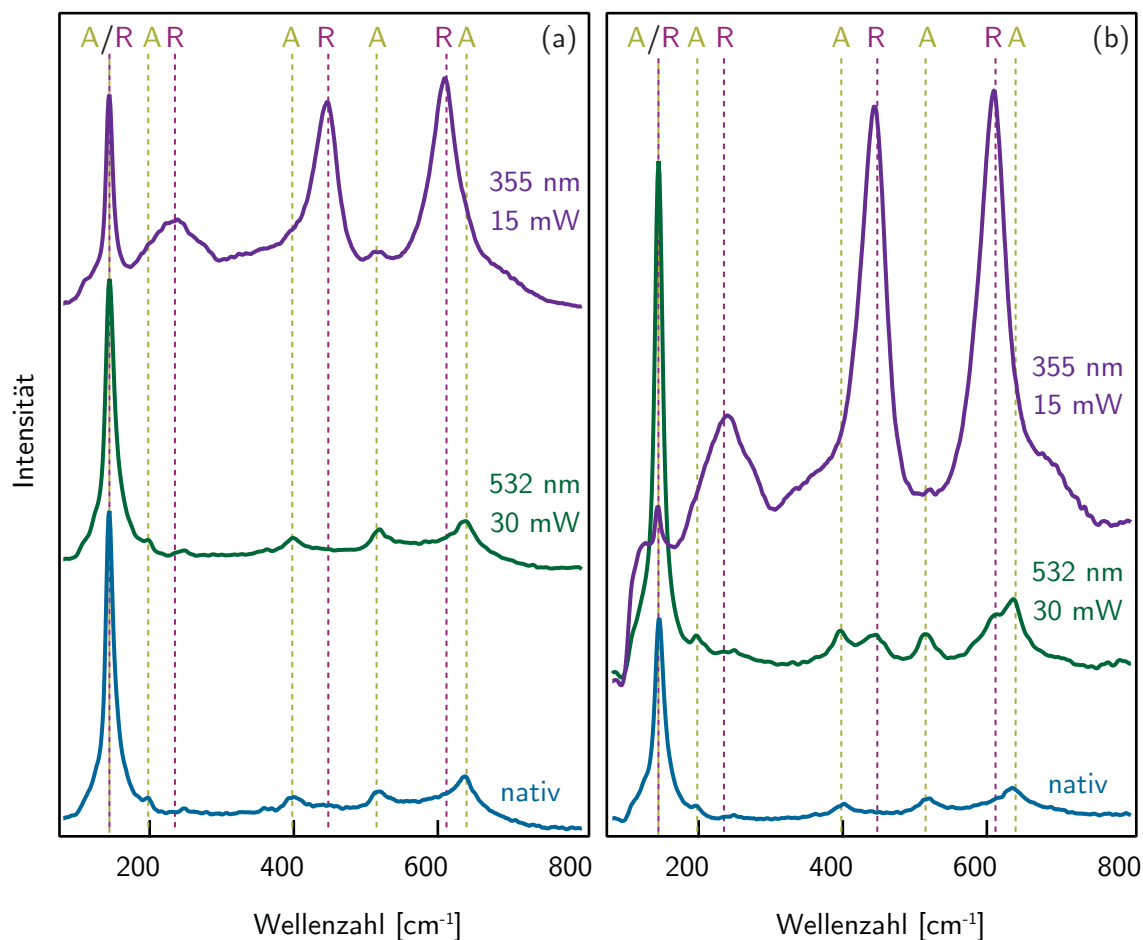


Abbildung 4.55: Raman-Spektren von Blockstrukturen, die bei verschiedenen Leistungen strukturiert wurden. Zum Vergleich ist das Spektrum der nativen Schicht eingefügt. Die verwendeten Parameter bei der Strukturierung waren: $\lambda = 355, 532 \text{ nm}$, $I_{\text{Linien}} = 0.5 \text{ mm}$, $d_{\text{Linien}} = 1 \mu\text{m}$, $d_{1/e} = 0.6 \mu\text{m}$, $v = 15 \text{ mm s}^{-1}$, $a = 150 \text{ mm s}^{-2}$, $P = 15, 30 \text{ mW}$, TiO_2 - (a) und TiO_2/Au -Nanopartikel (b). A steht für Anatase, R für Rutil.

Die Anteile von Anatase und Rutil, sowie die Kristallitgrößen wurden mithilfe der Röntgenbeugung bestimmt*. Dazu wurden 1 cm² große Proben vollständig mit dem UV-Laser bei Leistungen von 10, 20 und 30 mW und einem Linienabstand von 1 μm bearbeitet. Die Diffraktogramme sind in Abbildung 4.56 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Peaks von Anatase mit steigender Laserleistung abnehmen, während die Peaks von Rutil zunehmen.

(*) Die Messungen und die Rietveld-Analyse wurde von Herrn Dr. Prymak, Institut für Anorganische Chemie, Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

4.2 Strukturierung von hybriden Titandioxid/Gold-Nanopartikelschichten

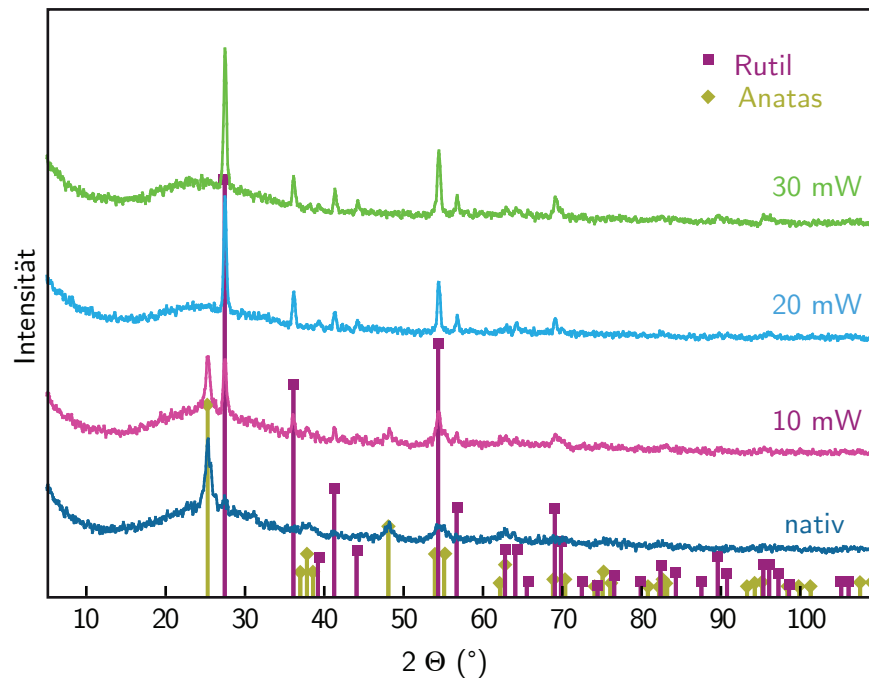


Abbildung 4.56: Diffraktogramme von TiO₂/Au-Nanopartikelschichten, die mit dem UV-Laser strukturiert wurden. Die verwendeten Parameter bei der Strukturierung waren: $l_{\text{Linien}} = 11 \text{ mm}$, $d_{\text{Linien}} = 1 \mu\text{m}$, $d_{1/e} = 0.6 \mu\text{m}$, $v = 15 \text{ mm s}^{-1}$, $a = 150 \text{ mm s}^{-2}$, $P = 10\text{--}30 \text{ mW}$.

Die aus den Diffraktogrammen bestimmten Phasenanteile und Kristallitgrößen der TiO₂- und der hybriden Schicht nach der Strukturierung mit dem UV-Laser in Abhängigkeit von der Laserleistung sind in Tabelle 4.21 gegenübergestellt. Die nativen Partikel in der hybriden TiO₂/Au-Schicht haben mit 24% einen höheren Rutil-Anteil als die Partikel der TiO₂-Schicht (11%). Es ist zu erkennen, dass der Rutil-Anteil in der hybriden-Schicht bei den verwendeten Laserleistungen deutlich höher ist, als in der TiO₂-Schicht. Schon mit einer Leistung von 20 mW ist eine vollständige Umwandlung in der hybriden Schicht erreicht, während in der TiO₂-Schicht eine Leistung von 30 mW benötigt wird. Bei der TiO₂-Schicht nimmt die Kristallitgröße von Rutil mit der Laserleistung ab, während bei der hybriden Schicht eine Zunahme der Kristallitgröße zu sehen ist. Anhand der bisherigen Ergebnisse kann keine Erklärung für die unterschiedlichen Kristallitgröße gegeben werden. Es sind daher weitere Untersuchungen notwendig. Durch die Zugabe der Gold-Nanopartikel ist die Absorption der hybriden Schicht grö-

Ergebnisse und Diskussion

ßer. Dadurch wird die Schicht stärker erhitzt und die Umwandlung wird begünstigt. Einen ähnlichen Effekt haben Arabatzis et al. bei Raman-Messungen an TiO_2 -Nanopartikeln mit verschiedenen Gold-Anteilen festgestellt. Je höher der Gold-Anteil und je höher die verwendete Laserleistung war, desto stärker war die Umwandlung von Anatas zu Rutil [331]. Neben dem stärkeren Aufheizen könnte auch ein katalytischer Effekt des Goldes eine Möglichkeit für die vermehrte Umwandlung sein [332].

Tabelle 4.21: Phasenanteile und Kristallitgrößen der laserbearbeiteten TiO_2/Au und TiO_2 -Nanopartikelschichten, $\lambda = 355 \text{ nm}$.

Leistung [mW]	TiO_2/Au -Nanopartikel				TiO_2 -Nanopartikel			
	Anteil [%]		Kristallitgröße [nm]		Anteil [%]		Kristallitgröße [nm]	
	Anatas	Rutil	Anatas	Rutil	Anatas	Rutil	Anatas	Rutil
nativ	76	24	11	10	89	11	9	37
10	51	49	15	20	75	25	7	30
20	0	100	-	25	40	60	7	30
30	0	100	-	26	0	100	-	19

Chemische Zusammensetzung

Die Änderungen in der chemischen Zusammensetzung der hybriden TiO_2/Au -Nanopartikelschicht durch die Laserbearbeitung wurden mithilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie untersucht. Dazu wurden auf einer Probe Linienblöcke mit einem Linienabstand von $1\mu\text{m}$ und einer Größe von $(100 \times 100)\mu\text{m}^2$ mit dem UV- und dem Vis-Laser erzeugt. Die Laserleistung wurde beim UV-Laser von Block zu Block in 5 mW Schritten im Bereich von 5 bis 35 mW variiert, beim Vis-Laser in 10 mW Schritten im Bereich von 10 bis 90 mW. Die Beschleunigung betrug 150mm s^{-2} und die eingestellte Schreibgeschwindigkeit 15mm s^{-1} . Von der nativen Schicht und von jedem laserbearbeiteten Block wurden XPS-Spektren aufgenommen. Es wurden dabei die Elemente Titan, Sauerstoff, Silicium und Gold untersucht. In Abbildung 4.57 sind die Spektren von Blöcken, die mit dem UV-Laser bearbeitet wurden, dargestellt, in Abbildung 4.58 die Spektren von Blöcken, die mit dem Vis-Laser bearbeitet wurden. Die Titan 2p-Spektren zeigen, wie bei den TiO_2 -Nanopartikelschichten in Kapitel 4.1.4, ein Dublett, das der Spinaufspaltung $\text{Ti}2\text{p}_{1/2}$ und $\text{Ti}2\text{p}_{3/2}$ zugeordnet werden kann. Die Intensität nimmt mit steigender Laserleistung ab. Diese Abnahme ist bei den Blöcken, die mit dem Vis-Laser bearbeitet wurden, deutlich ausgeprägter. Die Peakform und Bindungsenergie ändert sich nicht. Zur Bestimmung des Intensitätsverhältnisses der Spinaufspaltung und der Bindungsenergie des Dubletts wurde die Fläche unter den Peaks mithilfe des Programms *Multipak (PHI)* über eine Gauss-Lorentz-Funktion mit einem Shirley-Untergrund gefittet. Dabei wurden die Bindungsenergie, Peakhöhe und Halbwertsbreite so angepasst, dass die gefitteten Integrale die Integrale unter den Kurven möglichst gut ausfüllten. Die Bindungsenergien sind aufgrund des bei der Messung eingesetzten Neutralisators zu niedrigeren Energien hin verschoben. Daher wurden, wie in Kapitel 4.1.4 beschrieben, die Spektren so verschoben, dass der $\text{Ti}2\text{p}_{3/2}$ -Peak der Probe, die bei 40 mW (UV-Laser) bzw. 80 mW (Vis-Laser) erzeugt worden ist, mit dem Literaturwert von Rutil (458.9 eV) übereinstimmt. Dazu mussten alle Spektren der Probe, die mit dem UV-Laser bearbeitet worden waren, um 1.2 eV und alle Spektren der Probe, die mit dem Vis-Laser bearbeitet worden waren, um 1.3 eV zu höheren Bindungsenergien hin verschoben werden.

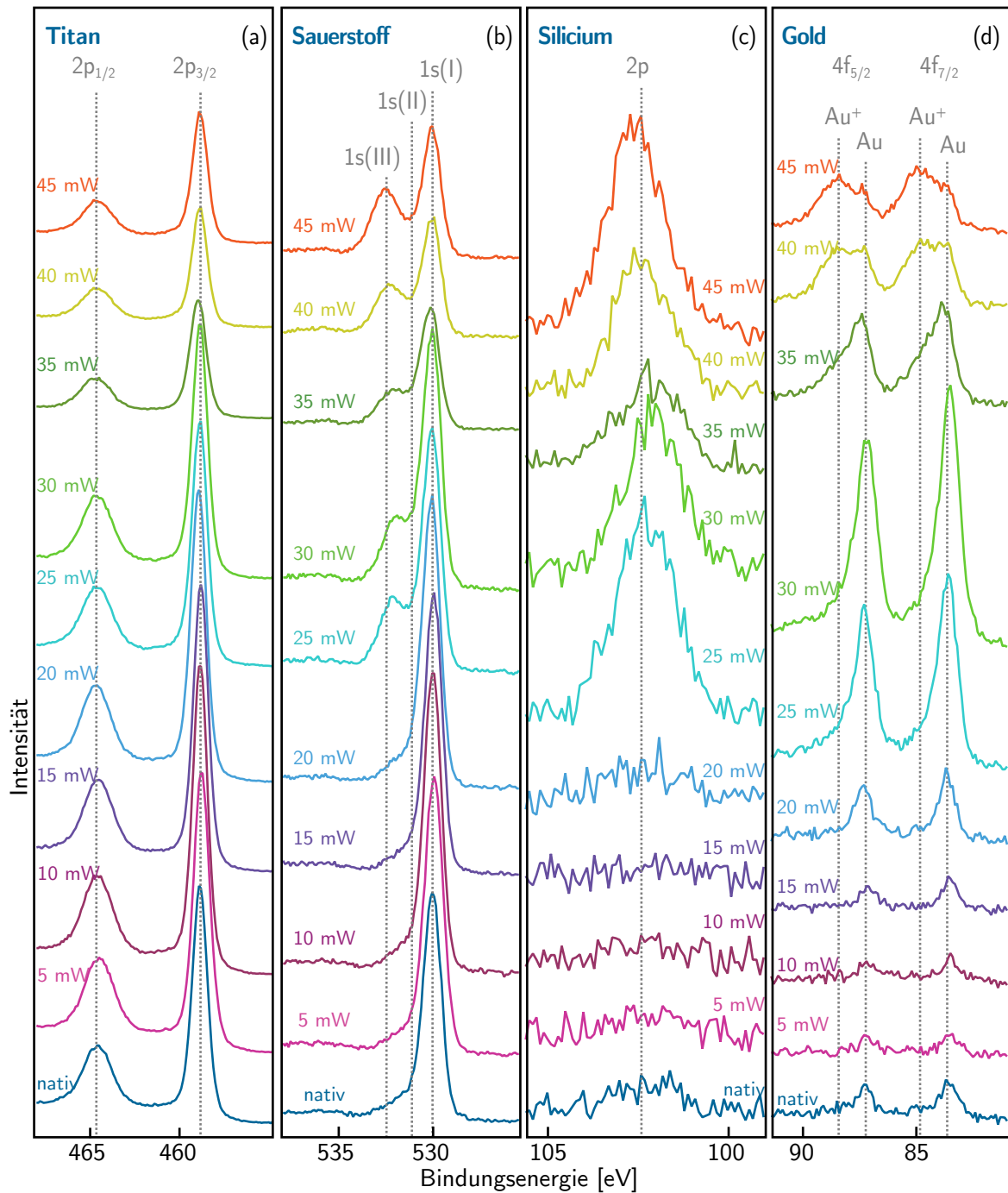


Abbildung 4.57: $Ti2p$ - (a), $O1s$ - (b), $Si2p$ - (c) und $Au4f$ - (d) XPS-Spektren von Blöcken, die bei verschiedenen Leistungen strukturiert wurden. Die verwendeten Parameter bei der Strukturierung waren: $I_{Linien}=100\mu m$, $d_{Linien}=1\mu m$, $d_{1/e}=0.6\mu m$, $v=15mm s^{-1}$, $a=150mm s^{-2}$, $P=5-45mW$, $\lambda=355nm$. Im $Ti2p$ -Spektrum ist die Spinaufspaltung in $2p_{1/2}$ und $2p_{3/2}$ zu erkennen. Im $O1s$ -Spektrum sind Peaks von verschiedenen Sauerstoff-Spezies $O1s(I)$, $O1s(II)$ und $O1s(III)$, im $Au4f$ -Spektrum die Spinaufspaltung in $4f_{7/2}$ und $4f_{5/2}$ zu erkennen.

4.2 Strukturierung von hybriden Titandioxid/Gold-Nanopartikelschichten

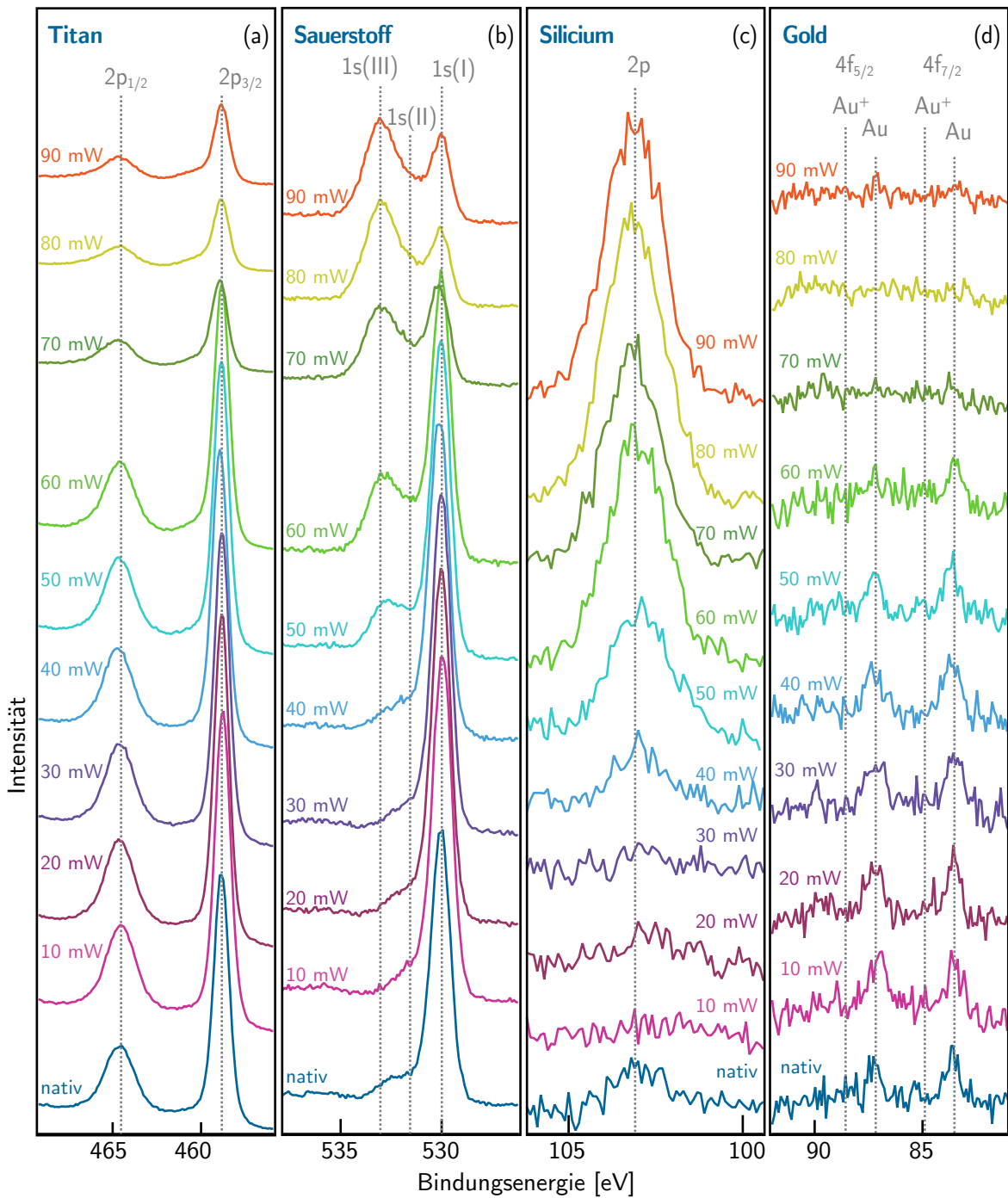


Abbildung 4.58: $Ti2p$ - (a), $O1s$ - (b), $Si2p$ - (c) und $Au4f$ - (d) XPS-Spektren von Blöcken, die bei verschiedenen Leistungen strukturiert wurden. Die verwendeten Parameter bei der Strukturierung waren: $I_{Linien}=100\mu m$, $d_{Linien}=1\mu m$, $d_{1/e}=0.6\mu m$, $v=15mm s^{-1}$, $a=150mm s^{-2}$, $P=10-90mW$, $\lambda=532nm$. Im $Ti2p$ -Spektrum ist die Spinaufspaltung in $2p_{1/2}$ und $2p_{3/2}$ zu erkennen. Im $O1s$ -Spektrum sind Peaks von verschiedenen Sauerstoff-Spezies $O1s(I)$, $O1s(II)$ und $O1s(III)$, im $Au4f$ -Spektrum die Spinaufspaltung in $4f_{7/2}$ und $4f_{5/2}$ sowie die Gold-Spezies Au und Au^+ zu erkennen [333].

Ergebnisse und Diskussion

In Tabelle 4.22 sind die erhaltenen Werte für Titan aufgetragen. Die Anteile von $Ti2p_{1/2}$ und $Ti2p_{3/2}$ sind näherungsweise konstant und liegen im Bereich von 29.2 bis 31.9% für $Ti2p_{1/2}$ und 70.2 bis 68.1% für $Ti2p_{3/2}$. Das Verhältnis der Spinaufspaltung ist somit ebenfalls konstant. Es ist mit 1:2.1 bis 1:2.5 allerdings höher als der theoretisch berechnete Wert von 1:2. Die Bindungsenergien von $2p_{3/2}$ liegen im Bereich von 458.6 und 459.0 eV. Diese Werte stimmen gut mit den Werten überein, die für die TiO_2 -Nanopartikelschichten gefunden wurden (vgl. Kapitel 4.1.4) und passen gut zu den Literaturwerten von 458.15 eV für Anatas [334] und 458.9 eV für Rutil [282]. Dies deutet darauf hin, dass der Oxidationszustand von Titan durch die Zugabe von Gold-Nanopartikeln und die Laserbearbeitung bei den verschiedenen Wellenlängen nicht verändert wird.

In dem Sauerstoff 1s-Spektrum treten drei Peaks auf. Diese können drei verschiedenen Sauerstoff-Spezies zugeordnet werden. Sie sind mit O 1s(I), O 1s(II) und O 1s(III) gekennzeichnet. Die beiden Spezies O 1s(I) und O 1s(II) sind bei allen Laserleistungen und bei beiden Laserwellenlängen zu erkennen. Die dritte Spezies O 1s(III) tritt erst ab einer Laserleistung von 25 mW (UV) bzw. 40 mW (Vis) auf. Die Intensität von O 1s(III) nimmt dabei mit der Laserleistung zu, während die Intensität von O 1s(I) abnimmt. Dieser Effekt ist bei den Blöcken, die mit dem Vis-Laser strukturiert wurden, deutlicher ausgeprägt. In Tabelle 4.23 sind die Anteile der drei Sauerstoff-Spezies, Bindungsenergien und Halbwertsbreiten aufgeführt. Die Bindungsenergien von O 1s(I) und O 1s(II) sind annähernd konstant. Sie liegen für O 1s(I) im Bereich von 529.9 bis 530.3 eV und für O 1s(II) im Bereich von 531.1 bis 531.6 eV. Diese Werte passen gut zu den Literaturwerten der Bindungsenergie von Sauerstoff in Anatas (530.0 eV) und Rutil (530.5 eV) [285] bzw. in Hydroxyl-Gruppen 531.9 eV [287]. Dies lässt darauf schließen, dass wahrscheinlich sowohl bei der Bearbeitung von TiO_2/Au -Nanopartikelschichten bzw. TiO_2 -Nanopartikelschichten (vgl. Kapitel 4.1.4) mit dem UV- als auch dem Vis-Laser Hydroxyl-Gruppen auf der TiO_2 -Oberfläche gebildet werden. Die Bindungsenergie von O 1s(III) steigt dahingegen mit zunehmender Laserleistung von 532.2 auf 532.6 eV beim UV-Laser und von 532.8 auf 533.1 eV beim Vis-Laser an. Ein Vergleich mit Literaturwerten lässt vermuten, dass es sich um SiO_2 handelt.

4.2 Strukturierung von hybriden Titandioxid/Gold-Nanopartikelschichten

Der Anstieg der Bindungsenergie kann auf eine Zunahme der SiO₂-Konzentration in der SiO₂/TiO₂-Mischung hindeuten.

Tabelle 4.22: Aus den Fits ermittelte Flächenanteile und Bindungsenergien für Ti2p, violett = UV-Laser, weiß = Vis-Laser.

Leistung [mW]	Anteil [%]			Bindungsenergie [eV]			Halbwertsbreite [eV]	
	2p _{1/2}	2p _{3/2}	2p _{3/2} /2p _{1/2}	2p _{1/2}	2p _{3/2}	Δ	2p _{1/2}	2p _{3/2}
nativ	29.8	70.2	2.4	464.3	458.6	5.7	1.9	1.0
5	29.2	70.8	2.4	464.6	458.9	5.7	1.9	1.1
10	29.5	70.5	2.4	464.6	458.9	5.7	1.9	1.1
15	29.7	70.3	2.4	464.5	458.8	5.7	1.9	1.1
20	29.5	70.5	2.4	464.7	459.0	5.7	1.9	1.0
25	29.2	70.8	2.4	464.6	458.9	5.7	1.9	1.0
30	29.8	70.2	2.4	464.6	458.9	5.7	1.9	1.0
35	29.6	70.4	2.4	464.7	458.9	5.7	2.0	1.1
40	29.8	70.2	2.4	464.6	458.9	5.7	2.0	1.1
45	29.6	70.4	2.4	464.6	458.9	5.7	2.0	1.1
10	28.9	71.1	2.5	464.6	458.9	5.7	1.9	1.1
20	29.4	70.6	2.4	464.5	458.8	5.7	1.9	1.0
30	29.3	70.7	2.4	464.5	458.8	5.7	1.8	1.0
40	28.8	71.2	2.5	464.6	458.9	5.7	1.8	1.1
50	29.5	70.5	2.4	464.6	458.9	5.7	1.9	1.0
60	29.0	71.0	2.4	464.6	458.8	5.7	1.9	1.1
70	31.9	68.1	2.1	464.7	459.0	5.7	2.1	1.1
80	31.8	68.2	2.1	464.6	458.9	5.7	2.1	1.1
90	31.5	68.5	2.2	464.6	458.9	5.8	2.1	1.2

Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4.23: Aus den Fits ermittelte Flächenanteile und Bindungsenergien für O 1s, violett = UV-Laser, weiß = Vis-Laser.

Leistung [mW]	Anteil [%]			Bindungsenergie [eV]			Halbwertsbreite [eV]		
	O 1s(I)	O 1s(II)	O 1s(III)	O 1s(I)	O 1s(II)	O 1s(III)	O 1s(I)	O 1s(II)	O 1s(III)
nativ	95.2	4.8	-	529.9	531.1	-	1.2	1.3	-
5	93.6	6.4	-	530.0	531.4	-	1.2	1.2	-
10	91.9	8.1	-	530.1	531.3	-	1.1	1.5	-
15	91.9	8.1	-	530.1	531.4	-	1.1	1.2	-
20	90.0	10.0	-	530.1	531.3	-	1.1	1.5	-
25	74.0	6.5	19.5	530.2	531.3	532.2	1.2	1.3	1.5
30	72.7	6.8	20.5	530.2	531.2	532.2	1.2	1.3	1.5
35	71.1	6.4	22.5	530.3	531.2	532.4	1.2	1.3	1.5
40	61.8	6.7	31.5	530.2	531.1	532.4	1.2	1.3	1.5
45	58.8	6.2	35.0	530.2	531.4	532.6	1.2	1.3	1.5
10	93.5	6.5	-	530.0	531.6	-	1.2	1.2	-
20	93.5	6.5	-	530.1	531.4	-	1.2	1.4	-
30	92.9	7.1	-	530.1	531.2	-	1.1	1.1	-
40	88.3	7.0	4.7	530.2	531.5	532.8	1.2	1.3	1.7
50	79.4	6.3	14.3	530.2	531.5	532.9	1.2	1.3	1.7
60	65.4	10.3	24.3	530.1	531.5	533.0	1.2	1.3	1.7
70	40.0	13.2	46.8	530.2	531.5	533.1	1.2	1.3	1.9
80	30.8	13.3	55.9	530.2	531.6	533.1	1.2	1.3	1.8
90	29.3	13.2	57.5	530.1	531.6	533.1	1.2	1.3	1.9

In Abbildung 4.59 (a, b) ist die Abhängigkeit der Anteile der drei Sauerstoff-Spezies von der Laserleistung dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Anteile von O 1s(II) bei der Bearbeitung mit dem UV-Laser und dem Vis-Laser bei den verwendeten Laserleistungen näherungsweise konstant sind. Dahingegen nimmt der Anteil von O 1s(I) mit steigender Laserleistung

4.2 Strukturierung von hybriden Titandioxid/Gold-Nanopartikelschichten

tung ab, während der Anteil von O 1s(III) zunimmt. Dies ist bei den Blöcken, die mit dem Vis-Laser bearbeitet wurden, deutlich stärker ausgeprägt. Die Änderung der Anteile der drei Sauerstoff-Spezies ist vergleichbar mit den gemessenen Werten auf der TiO₂-Nanopartikelschicht (vgl. Kapitel 4.1.4). Wie dort schon diskutiert, kann es sich bei der Sauerstoff-Spezies O 1s(I) um TiO₂, bei der Sauerstoff-Spezies O 1s(II) um Hydroxyl-Gruppen und bei der Sauerstoff-Spezies O 1s(III) um SiO₂ handeln.

Auch bei der Laserbearbeitung von hybriden TiO₂/Au-Nanopartikelschichten tritt ab einer Laserleistung von 25 mW (UV) bzw. 40 mW (Vis) der Silicium 2p-Peak auf, wie in Abbildung 4.57 (c) und Abbildung 4.58 (c) zu sehen ist. Die Peaks erscheinen bei den gleichen Laserleistungen, wie der O 1s(III)-Peak. Die Bindungsenergien nehmen mit steigender Laserleistung bei beiden Wellenlängen näherungsweise zu (siehe Tabelle 4.24). Die Verschiebung des Silicium-Peaks zu höheren Energien kann ebenfalls auf zunehmende Silicium-Anteile zurückgeführt werden.

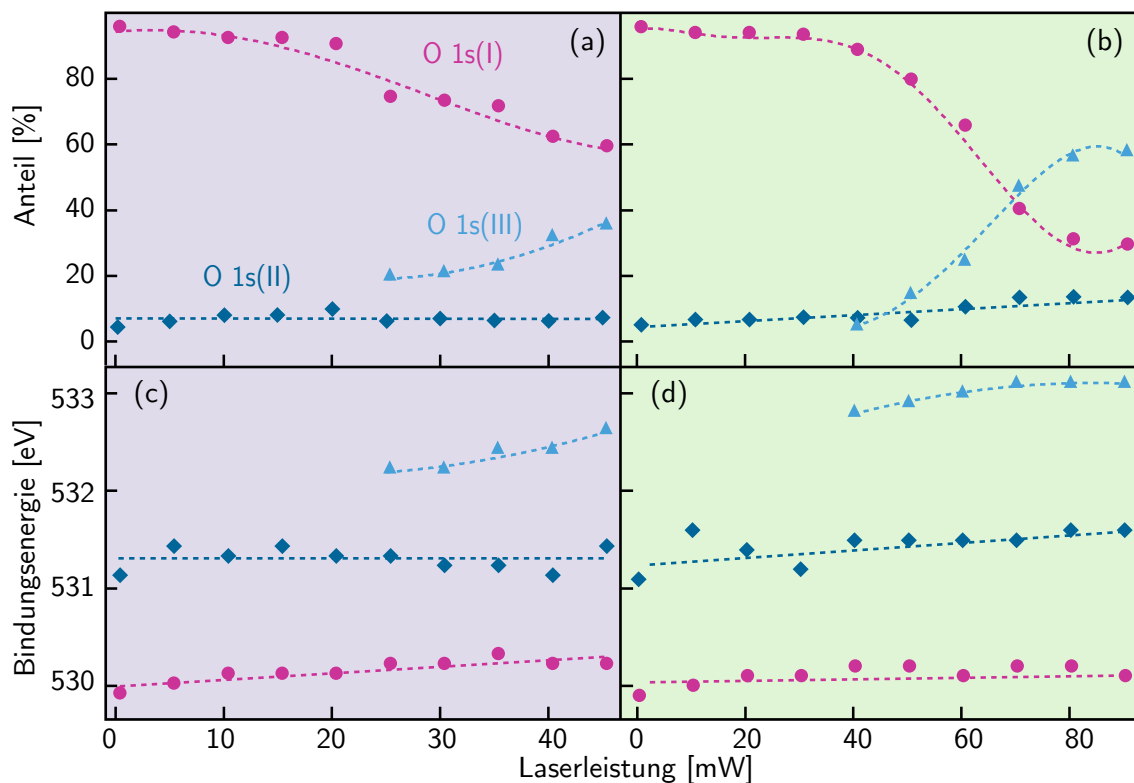


Abbildung 4.59: Anteile (a, b) und Bindungsenergien (c, d) der drei Sauerstoff-Spezies O 1s(I) (Punkt), O 1s(II) (Raute) und O 1s(III) (Dreieck) bei 355 nm (violett, a, c) und 532 nm (grün, b, d).

Tabelle 4.24: Aus den Fits ermittelte Bindungsenergien und Halbwertsbreiten für Si2p.

Leistung [mW]	Bindungsenergie [eV]	Halbwertsbreite [eV]
25	103.0	1.5
30	102.8	1.8
35	102.9	1.8
40	103.1	1.7
45	103.3	1.9
40	103.5	1.6
50	103.5	2.0
60	103.6	2.0
70	103.7	2.0
80	103.7	2.0
90	103.7	1.9

Bei den hybriden TiO₂/Au-Schichten wurde neben Titan, Sauerstoff und Silicium auch Gold per XPS untersucht. In Abbildung 4.57 (d) und Abbildung 4.58 (d) sind die Au4f-Spektren in Abhängigkeit von der Laserleistung dargestellt. Es zeigt sich ein deutlicher Unterschied in Abhängigkeit von der verwendeten Laserwellenlänge. Bei der Bearbeitung mit dem Vis-Laser sind in der nativen Schicht und bis Leistungen von 60 mW zwei Peaks zu erkennen (Abbildung 4.58 (d)). Diese Peaks können Au4f_{5/2} und Au4f_{7/2} zugeordnet werden. Die Intensität der Peaks ist sehr gering und die Spektren weisen ein schlechtes Signal/Rausch-Verhältnis auf. Der Grund dafür liegt wahrscheinlich in der geringen Gold-Konzentration in der Nanopartikelschicht. Aufgrund des niedrigen Signal/Rausch-Verhältnisses wurde hier auf eine weitere Analyse der Bindungsenergien und Flächenanteile verzichtet. Oberhalb von 70 mW sind keine Gold-Peaks mehr zu erkennen. Eine mögliche Erklärung ist, dass ab einer Leistung von 70 mW die Partikel durch die Absorption des Laserlichts so stark erhitzt werden, dass das Gold verdampft und somit keine Gold-Peaks mehr vorhanden sind.

4.2 Strukturierung von hybriden Titandioxid/Gold-Nanopartikelschichten

Bei der Bearbeitung mit dem UV-Laser sind mehrere Effekte zu beobachten. Auffällig ist zunächst, dass die Intensität der Signale anfangs mit steigender Laserleistung zunimmt. Die höchste Intensität weisen die Peaks bei einer Leistung von 30 mW auf. Oberhalb von 30 mW nimmt die Intensität wieder ab. Eine weitere Auffälligkeit ist, dass die Gold-Peaks mit steigender Laserleistung breiter werden. Dieser Effekt ist ab einer Leistung von 25 mW zu beobachten. Breite Peaks weisen auf das Auftreten weiterer Gold-Spezies hin. Casaletto et al. haben beispielsweise für $\text{Au} 4f_{7/2}$ auf Titandioxid eine Bindungsenergie von 84.4 eV gemessen, während $\text{Au}^+ 4f_{7/2}$ eine Bindungsenergie von 85.6 eV aufweist [335]. Für $\text{Au}^{3+} 4f_{7/2}$ liegt die Bindungsenergie bei 87.1 eV [336]. Mit höherer Oxidationsstufe sind demnach die Bindungsenergien höher. Ist Gold mit verschiedenen Oxidationsstufen vorhanden, werden die Peaks zu höheren Energien hin breiter, so wie es hier bei hohen Leistungen beobachtet wird. Zur Bestimmung der Bindungsenergien und Anteile von Gold in den verschiedenen Oxidationsstufen, wurde die Fläche unter der Kurve angefittet. In Abbildung 4.60 ist beispielhaft für eine Laserleistung von 45 mW der Fit für die Au-Spezies Au und Au^+ gezeigt. Die Bindungsenergien und Halbwertsbreiten sind in Tabelle 4.25 aufgeführt. Sie liegen im Bereich von 83.6 bis 83.9 eV ($\text{Au} 4f_{7/2}$) und 84.7 bis 85.1 eV ($\text{Au}^+ 4f_{7/2}$).

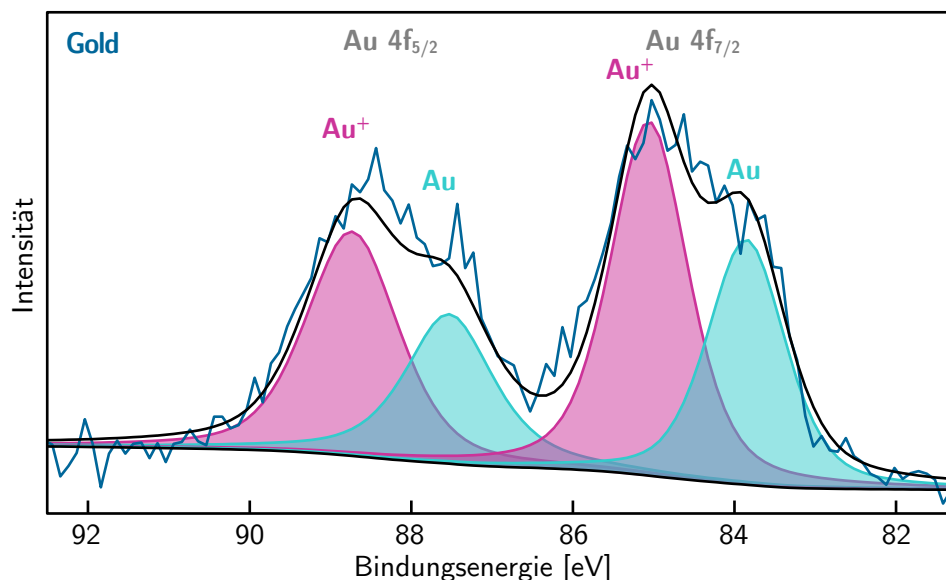


Abbildung 4.60: Au 4f XPS-Spektren mit angefitteten Peaks der Spezies Au und Au^+ . Die verwendeten Parameter bei der Strukturierung waren: $l_{\text{Linien}} = 100 \mu\text{m}$, $d_{\text{Linien}} = 1 \mu\text{m}$, $d_{1/e} = 0.6 \mu\text{m}$, $v = 15 \text{ mm s}^{-1}$, $a = 150 \text{ mm s}^{-2}$, $P = 45 \text{ mW}$, $\lambda = 355 \text{ nm}$.

Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4.25: Aus den Fits ermittelte Flächenanteile und Bindungsenergien für Au4f nach der Bearbeitung mit dem UV-Laser.

Leistung [mW]	Anteil [%]		Bindungsenergie [eV]				Halbwertsbreite [eV]			
			4f _{7/2}		4f _{5/2}		4f _{7/2}		4f _{5/2}	
	Au	Au ⁺	Au	Au ⁺	Au	Au ⁺	Au	Au ⁺	Au	Au ⁺
nativ	98.9	1.1	83.6	84.8	87.3	88.5	1.0	1.3	1.0	1.4
5	98.4	1.6	83.6	84.8	87.2	88.4	1.0	1.3	1.0	1.4
10	97.8	2.2	83.6	84.8	87.2	88.4	1.1	1.3	1.0	1.4
15	97.2	2.8	83.6	84.8	87.2	88.4	1.0	1.3	1.0	1.4
20	95.4	4.6	83.7	84.9	87.4	88.6	1.0	1.3	1.0	1.4
25	90.4	9.6	83.7	84.9	87.3	88.5	1.0	1.3	1.0	1.4
30	88.4	11.6	83.5	84.7	87.2	88.4	1.0	1.3	1.1	1.4
35	77.0	23.0	83.9	85.1	87.6	88.8	1.1	1.3	1.1	1.3
40	46.6	53.4	83.7	84.9	87.3	88.5	1.0	1.3	1.1	1.4
45	40.1	59.9	83.9	85.1	87.5	88.7	1.1	1.3	1.1	1.4

In Abbildung 4.61 sind die Anteile der beiden Gold-Spezies Au und Au⁺ in Abhängigkeit von der Laserleistung aufgeführt. Der Anteil von Au⁺ nimmt mit steigender Laserleistung zu, während der Anteil von Au abnimmt. Bis zu einer Laserleistung von 20mW liegt der Anteil von Au über 90 %, der Anteil von Au⁺ unter 10 %. Ab einer Leistung von 40mW ist der Anteil von Au⁺ höher als der Anteil von Au. Mit dem UV-Laser werden die Gold-Nanopartikel demnach mit steigender Laserleistung oxidiert. Dieser Effekt tritt bei der Strukturierung mit dem Vis-Laser nicht auf.

Bei der Laserbearbeitung von hybriden TiO₂/Au-Nanopartikeln ändert sich die Peakintensität in Abhängigkeit von der Laserleistung. Bei beiden Laserwellenlängen ist eine Abnahme der Peakintensität bei hohen Laserleistungen (30mW, UV bzw. 70mW, Vis) zu erkennen. Bei den Blöcken, die mit dem UV-Laser erzeugt wurden, tritt zusätzlich eine Zunahme der Peakintensität bei Laserleistungen im Bereich von 5 bis 30mW auf.

4.2 Strukturierung von hybriden Titandioxid/Gold-Nanopartikelschichten

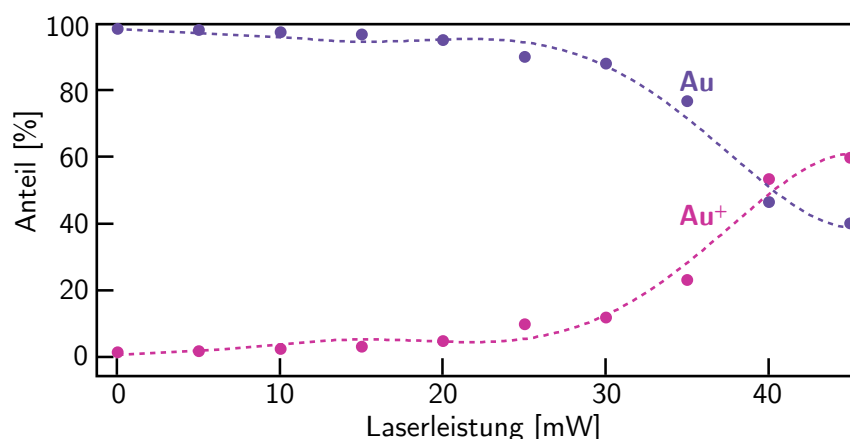


Abbildung 4.61: Anteile der beiden Gold-Spezies Au (violett) und Au^+ (rot) in Abhängigkeit von der Laserleistung.

Zur weiteren Analyse wurden die Integrale unter dem Ti2p-, dem Si2p-, dem O1s- und dem Au4f-Peak bestimmt und mithilfe der relativen Empfindlichkeitsfaktoren (*Sensitivity Factor*) von Titan (2.077), Silicium (0.368), Sauerstoff (0.733) und Gold (6.805) korrigiert [296]. In Tabelle 4.26 sind die Verhältnisse aufgelistet.

Wie bei der Strukturierung von reinen TiO_2 -Nanopartikelschichten kommt es bei der Strukturierung von hybriden TiO_2/Au -Nanopartikelschichten bei beiden Laserwellenlängen wahrscheinlich zu der Bildung einer Mischphase aus TiO_2 und SiO_2 bei hohen Laserleistungen. Dies legt die Vermutung nahe, dass es sich um einen Prozess handelt, der unabhängig von der verwendeten Wellenlänge und dem Zusatz von Gold-Nanopartikeln ist. Es sind allerdings Unterschiede in der Peakintensität des Goldes bei den beiden Wellenlängen zu erkennen. Bei der Bearbeitung mit dem UV-Laser absorbieren sowohl die Gold- als auch die TiO_2 -Nanopartikel das Licht, während bei Verwendung des Vis-Lasers nur die Gold-Nanopartikel das Licht absorbieren. Demnach werden vermutlich alle Partikel durch den UV-Laser aufgeheizt, der Vis-Laser heizt die Gold-Nanopartikel. Da Gold das UV-Licht stärker absorbiert, wird es wahrscheinlich stärker als das umgebende Titandioxid aufgeheizt. Es ist möglich, dass die Gold-Nanopartikel zunächst schmelzen und einen Film um die TiO_2 -Nanopartikel bilden. Da es sich bei XPS um eine oberflächensensitive Methode handelt, ist die Intensität des Gold-Films vermutlich höher

Ergebnisse und Diskussion

als die Intensität der einzelnen Gold-Nanopartikel. Die Intensität nimmt also mit steigender Laserleistung zu. Ab einer Laserleistung von 30 mW (UV) bzw. 70 mW (Vis) nimmt die Intensität wieder ab, es kann zum Verdampfen des Goldes kommen.

Tabelle 4.26: Aus den Fits ermittelte Verhältnisse.

violett = UV-Laser, weiß = Vis-Laser.

Leistung [mW]	Verhältnis			
	Ti	Si	O	Au
nativ	1.0	-	2.1	0.01
5	1.0	-	2.7	-
10	1.0	-	2.7	0.01
15	1.0	-	2.0	-
20	1.0	-	2.2	0.01
25	1.0	0.2	2.5	0.03
30	1.0	0.3	3.0	0.05
35	1.0	0.1	1.6	0.02
40	1.0	0.4	3.2	0.04
45	1.0	0.7	4.0	0.04
10	1.0	-	3.0	-
20	1.0	-	3.1	-
30	1.0	-	2.0	-
40	1.0	0.1	2.3	-
50	1.0	0.2	2.5	-
60	1.0	0.4	2.7	-
70	1.0	0.5	1.7	-
80	1.0	1.5	5.8	-
90	1.0	1.9	6.7	-

4.2 Strukturierung von hybriden Titandioxid/Gold-Nanopartikelschichten

Neben dem photothermischen Prozess ist auch ein photochemischer Prozess denkbar, der die Unterschiede in den Spektren der Blöcke, die mit dem UV- bzw. Vis-Laser erzeugt wurden, erklären kann. So absorbiert Titandioxid beispielsweise aufgrund der Bandlücke von 3.23 eV (Anatas) bzw. 3.05 eV (Rutil) nur das Licht mit einer Wellenlänge von 355 nm, nicht das Licht mit 532 nm [6]. Durch die Absorption von UV-Licht können freie Elektronen und Valenzbandlöcher generiert (vgl. Kapitel 2.2.2) werden. Während durch die Elektronen Metallionen reduziert werden können, können die Valenzbandlöcher eine Oxidation der Gold-Nanopartikel an der Grenzfläche bewirken. Auch Hydroxyl-Radikale, die durch den photokatalytischen Prozess an der TiO_2 -Oberfläche generiert werden können, sind in der Lage Gold zu oxidieren. In Abbildung 4.62 ist die Oxidation von Gold durch photogenerierte Valenzbandlöcher und Hydroxyl-Radikale an der TiO_2 -Oberfläche dargestellt [337]. Dies ist aufgrund der unterschiedlichen Absorption des Laserlichts der beiden verwendeten Laserwellenlängen wahrscheinlich nur bei der Verwendung des UV-Lasers möglich und kann eine Erklärung für die Oxidation des Goldes bei der Bearbeitung mit dem UV-Laser sein.

Auch beim Gold kann es je nach Laserwellenlänge zu verschiedenen Anregungen kommen. So können Anregungen innerhalb des sp-Leitungsbands stattfinden. Diese werden Intrabandübergänge genannt und sind von der Partikelgröße abhängig. Neben den Intrabandübergängen können auch Elektronen aus energetisch tiefer liegenden d-Bändern in das Leitungsband angeregt werden [338]. Diese Interbandübergänge sind unabhängig von der Partikelgröße und setzen ab einer Energie von 2.38 eV (≈ 520 nm) ein [339].

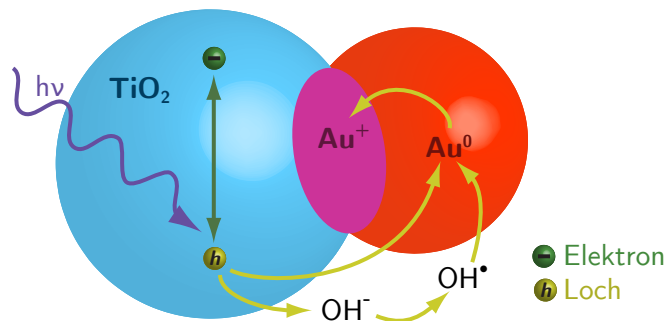


Abbildung 4.62: Oxidation von Gold durch photogenerierte Valenzbandlöcher und Hydroxyl-Radikale an der TiO_2 -Oberfläche nach [337].

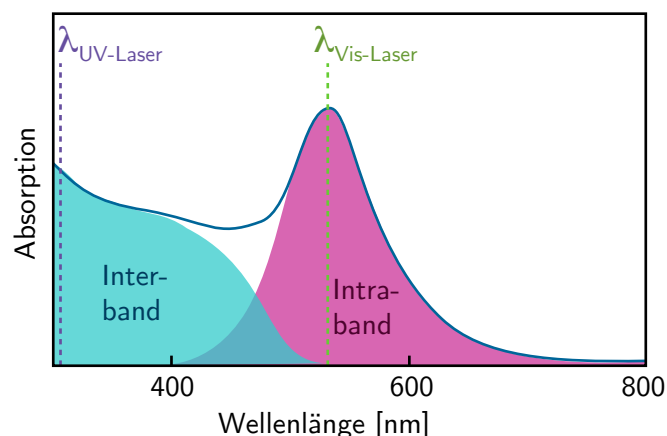


Abbildung 4.63: Absorptionsspektrum von Au-Nanopartikeln mit einer Größe von 15 nm nach [340]. Die Inter- und Intra-bandübergänge sowie die Laserwellenlängen sind markiert.

Abbildung 4.63 zeigt das Absorptionsspektrum von 15 nm großen Gold-Nanopartikeln mit den Inter- und Intra-bandübergängen [340]. Es verdeutlicht, dass die Interbandübergänge bei niedrigeren Wellenlängen und somit bei höheren Energien stattfinden als die Intra-bandübergänge. Der Vergleich mit den verwendeten Laserwellenlängen zeigt, dass durch die Verwendung des Vis-Lasers wahrscheinlich nur Intra-bandübergänge möglich sind, während bei der Verwendung des UV-Lasers auch Interbandübergänge stattfinden können. Dies könnte ebenfalls erklären, warum nur auf Blöcken, die mit dem UV-Laser erzeugt wurden, eine Oxidation des Goldes beobachtet werden konnte. Durch die Interbandübergänge können Elektronen in das Leitungsband angeregt und so beispielsweise auf das Titandioxid übertragen werden.

Durch Gold und Gold-Ionen kann die photokatalytische und photovoltaische Leistung von TiO_2 -Nanopartikeln verbessert werden [336, 341-346]. Zang et al. konnten beispielsweise zeigen, dass die photokatalytische Aktivität von Titandioxid durch die Zugabe von Edelmetallionen (Pt^{IV} , Au^{III} , usw.) im sichtbaren Bereich erhöht wird, während die Aktivität im UV-Bereich sinkt [347]. Die Erhöhung im sichtbaren Bereich führen sie auf die durch Metallionen induzierten oxidierenden und/oder reduzierenden Oberflächen zurück. Di Paola et al. geben eine Erklärung für die verminderte Aktivität im UV-Bereich [348]. Die Metallionen wirken als Rekombinationszentren für die photogenerierten Ladungen, so dass diese nicht mehr für die Photokatalyse zur Verfügung stehen.

4.2.4 Charakterisierung von Farbstoffsolarzellen

Hybride TiO_2/Au -Nanopartikel sind vielversprechende Materialien für photovoltaische Anwendungen [199, 200, 349]. Verschiedene Studien zeigen, dass die Größe [350-352] und die Form [353] der Gold-Nanopartikel einen Einfluss auf die Effizienz der Farbstoffsolarzellen haben. Neben versinterten Nanopartikeln können auch andere Formen von TiO_2/Au -Nanokompositen, wie mit Gold-Nanopartikeln gefüllte TiO_2 -Kugeln [354] oder TiO_2/Au -Nanodrähte [355] als Anode eingesetzt werden.

Wie bei den laserbearbeiteten TiO_2 -Nanopartikelschichten wurde der Einsatz von laserbearbeiteten TiO_2/Au -Nanopartikelschichten als Anode in Farbstoffsolarzellen untersucht. Dazu wurden, wie in Kapitel 4.1.6 beschrieben, Solarzellen mit Anoden, die klassisch im Ofen versintert wurden, und Solarzellen mit lasergesinterten Anoden mit TiO_2 - und hybriden TiO_2/Au -Nanopartikeln hergestellt. Die Anoden wurden vor der Laserbearbeitung im Ofen vorgesintert. Bei der Laserbearbeitung wurde der Linienabstand (1, 3 und 5 μm) und die Laserwellenlänge (355 und 532 nm) variiert. Alle anderen Laserparameter wurden konstant gehalten ($P_{\text{UV}}=10\text{ mW}$, $P_{\text{Vis}}=40\text{ mW}$, $v=15\text{ mm s}^{-1}$, $a=150\text{ mm s}^{-2}$, $d_{1/e}=0.6\text{ }\mu\text{m}$). Die fertigen Anoden wurden in Solarzellen eingesetzt und durch Strom-Spannungs-Kennlinien charakterisiert. Aus den Strom-Spannungs-Kennlinien wurden der Füllfaktor und die Effizienz bestimmt (vgl. Kapitel 3.6.10). Abbildung 4.64 zeigt die Effizienzen der hergestellten Solarzelle und in Tabelle 4.27 sind die dazugehörigen Messwerte dargestellt.

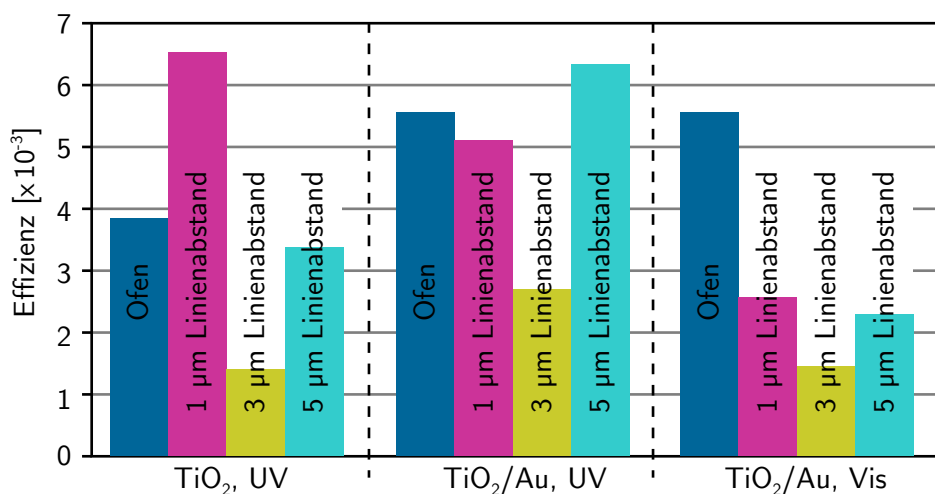


Abbildung 4.64: Effizienzen der hergestellten Farbstoffsolarzellen.

Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4.27: Aus den Strom-Spannungs-Kennlinien ermittelte Messwerte.

NP	Ofen-Behandlung		Laser-Behandlung			U_{MPP} [V]	I_{MPP} [μ A]	U_{OC} [V]	I_{SC} [μ A]	FF	η [%]
	t [min]	T [K]	λ_{Laser} [nm]	d_{Linien} [μ m]	P [mW]						
TiO ₂	20	723	-	-	-	0.567	-244.3	0.697	-252	0.788	0.39
TiO ₂	-	-	355	1	10	0.083	-1.212	0.224	-1.2	0.376	0.0003
TiO ₂	20	723	355	1	10	0.548	-428.6	0.695	-428	0.79	0.65
TiO ₂	20	723	355	3	10	0.502	-100.2	0.677	-108	0.688	0.14
TiO ₂	20	723	355	5	10	0.618	-196.3	0.704	-220	0.783	0.34
TiO ₂ /Au	20	723	-	-	-	0.526	-380.6	0.692	-380	0.761	0.57
TiO ₂ /Au	20	723	355	1	10	0.515	-356.6	0.686	-388	0.689	0.51
TiO ₂ /Au	20	723	355	3	10	0.576	-168.2	0.706	-176	0.78	0.27
TiO ₂ /Au	20	723	355	5	10	0.563	-404.6	0.675	-420	0.803	0.64
TiO ₂ /Au	20	723	532	1	40	0.564	-164.2	0.694	-200	0.667	0.26
TiO ₂ /Au	20	723	532	3	40	0.519	-100.2	0.657	-116	0.682	0.15
TiO ₂ /Au	20	723	532	5	40	0.588	-140.2	0.696	-148	0.801	0.23

Die Ofen-Zelle mit der Anode aus hybriden TiO₂/Au-Nanopartikeln hat mit 0.57% eine höhere Effizienz als die Ofen-Zelle mit der Anode aus reinen TiO₂-Nanopartikeln mit 0.39%. Dies zeigt, dass die Effizienz von Farbstoffsolarzellen durch die Zugabe von Gold-Nanopartikeln erhöht werden kann, so wie es auch in der Literatur beschrieben wird. Im Vergleich zu den Literaturwerten für Farbstoffsolarzellen mit TiO₂/Au-Anoden (10.1% [203], Schichtdicke 4 μ m) sind die hier ermittelten Effizienzen deutlich geringer. Ein Grund ist, wie in Kapitel 4.1.6 beschrieben, die mit 0.5 μ m deutlich dünnere Schichtdicke der hier verwendeten Anoden, durch die weniger Licht eingefangen wird.

Des Weiteren ist zu erkennen, dass auch bei den Solarzellen mit hybriden TiO₂/Au-Nanopartikeln der Linienabstand und die Laserwellenlänge einen Einfluss auf die Effizienz haben. Alle Zellen mit Anoden, die mit dem Vis-Laser erzeugt wurden, weisen eine niedrigere Effizienz auf

4.2 Strukturierung von hybriden Titandioxid/Gold-Nanopartikelschichten

als die Zellen mit Anoden, die mit dem UV-Laser bearbeitet wurden. Die UV/Vis-Messungen zeigen, dass bereits bei 40 mW (Vis-Laser) die Transmission der Nanopartikelschicht deutlich abnimmt. Allerdings konnte anhand der REM-Aufnahmen gezeigt werden, dass bei einer Laserleistung von 40 mW (Vis-Laser) kaum eine Änderung in der Nanopartikelschicht sichtbar ist, während bei 10 mW (UV-Laser) schon Veränderungen erkennbar sind. Vermutlich hat die Laserleistung von 40 mW (Vis-Laser) nicht ausgereicht, um die Nanopartikelschicht ausreichend zu versintern und eine Mikro-/Nanostruktur zu erzeugen, durch die der Lichteinfang erhöht wird.

Bei den angefertigten Zellen, hat die Zelle mit der Anode, die mit einem Linienabstand von $3\mu\text{m}$ erzeugt wurde, die niedrigste Effizienz. Eine Erklärung dafür kann nicht gegeben werden, da zu wenige Messwerte vorliegen. Von jedem Parametersatz wurde nur eine Solarzelle angefertigt. Daher sind weitere Messungen notwendig, um zu Aussagen über die Reproduzierbarkeit und zum anderen eine genauere Aussage über die optimalen Prozessbedingungen treffen zu können. Außerdem sollten dickere Schichten (ca. $10\mu\text{m}$) hergestellt werden, um die Effizienzen mit Literaturwerten besser vergleichen zu können. Neben verschiedenen Schreibgeschwindigkeiten wäre auch der Einfluss der Laserleistung auf die Effizienz zu untersuchen. Vielversprechend könnten die fraktalen Netzstrukturen der $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -Mischungen sein, da sie aufgrund der Feinstruktur besonders gut das Licht einfangen sollten. Die Transmissions- und Reflexionsmessungen deuten auf eine hohe Absorption in der Schicht hin (vgl. Kapitel 4.1.4). Somit stellen die hier gezeigten Daten einen ersten Hinweis dar, dass es möglich ist, die Effizienz von Solarzellen mit einer Laserbearbeitung und durch die Zugabe von Gold-Nanopartikeln zu verbessern.

4.2.5 Zusammenfassung

In diesem Teil der Arbeit wurde die photothermische/photochemische Laserbearbeitung von hybriden TiO_2/Au -Nanopartikelschichten untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Bearbeitung nicht nur von der Laserleistung und der lokalen Kontaktzeit abhängt, sondern auch von der verwendeten Laserwellenlänge. Durch die Zugabe von 1 Gew.% Gold-Nanopartikeln ist die Bearbeitung mit einem Laser im sichtbaren Bereich (532 nm) möglich, was bei TiO_2 -Nanopartikeln nicht der Fall ist. Durch das Gold wird die Absorption sowohl im UV- als auch im Vis-Bereich erhöht. Dies konnte anhand von Transmissions- und Reflexionsmessungen mit dem Laser gezeigt werden. Die Absorption bei einer Wellenlänge von 532 nm wird von 11 % in der TiO_2 -Schicht auf 37.5 % in der hybriden Schicht erhöht. Auch im UV-Bereich (355 nm) erhöht sich die Absorption von 48.2 % auf 81.2 %. Eine höhere Absorption bedeutet ein stärkeres Aufheizen der Nanopartikel bei gleicher Laserleistung.

Bei Punktstrukturen, hergestellt bei verschiedenen Pulslängen und Laserleistungen, wurden im Lichtmikroskop drei verschiedene Modifizierungsgrade festgestellt: unbeeinflusste Bereiche, einzelne Punkte und verschmolzene Bereiche. Es konnte gezeigt werden, dass bei der Bearbeitung mit einem UV-Laser bei gleichen Laserparametern höhere Modifizierungsgrade der hybriden TiO_2/Au -Nanopartikelschicht im Vergleich zur TiO_2 -Nanopartikelschicht möglich sind. Unter Verwendung des Vis-Lasers konnten die hybriden Schichten bearbeitet werden, während auf der TiO_2 -Nanopartikelschicht keine Bearbeitung in dem betrachteten Parameterbereich möglich war.

Neben der Änderung der Morphologie wurde eine Umwandlung von Anatas in Rutil auf den belichteten Bereichen mittels Raman-Spektroskopie festgestellt. Die Umwandlung tritt bei beiden Laserwellenlängen auf und ist lokal auf den belichteten Bereich beschränkt. Sie nimmt mit steigender Laserleistung und Pulslänge zu. Auch bei großflächig bearbeiteten Bereichen, die zusätzlich zu Punktstrukturen untersucht wurden, wurde eine Umwandlung von Anatas zu Rutil festgestellt. Die Umwandlung ist bei der Verwendung des UV-Lasers stärker ausgeprägt. XRD-Messungen zeigen, dass auf hybriden Schichten niedrigere Leistungen als auf TiO_2 -Schichten notwendig sind, um eine Umwandlung zu bewirken.

4.2 Strukturierung von hybriden Titandioxid/Gold-Nanopartikelschichten

Großflächig bearbeitete Bereiche, die bei verschiedenen Leistungen und einem Linienabstand von $1\mu\text{m}$ geschrieben wurden, erscheinen im Lichtmikroskop in unterschiedlichen Farben. Mit zunehmender Laserleistung werden sie dunkler. Dieser Effekt ist bei der Bearbeitung mit dem Vis-Laser ausgeprägt. Mithilfe eines Mikroskop-Spektrometers wurden Transmissions- und Reflexionsspektren aufgenommen. Bei der Bearbeitung mit dem UV-Laser ist bei der Transmission kein Trend in der Abhängigkeit von der Laserleistung zu erkennen. Die Reflexion ändert sich stark mit der verwendeten Laserleistung. Bei den verwendeten Leistungen wurden unterschiedliche, wellenlängenabhängige Maxima gefunden. Es findet eine Abnahme der Transmission und Reflexion mit zunehmender Laserleistung bei Verwendung des Vis-Lasers statt.

Bei der Untersuchung der Morphologie wurde festgestellt, dass neben der Laserleistung die Wellenlänge des Lasers einen Einfluss auf die Morphologie der strukturierten Nanopartikelschichten hat. Auf Schichten, die mit dem UV-Laser strukturiert wurden, treten bei gleicher Laserleistung Bereiche auf, in denen die Nanopartikel größer sind, als in der nativen Schicht. Mit zunehmender Laserleistung nimmt die Größe der Partikel zu, bis sie vollständig verschmelzen und sich eine homogene Schicht bildet. Ab einer Laserleistung von 35mW kommt es zur Bildung von feinen Netzstrukturen. Durch die Verwendung des Vis-Lasers konnte keine vollständig geschlossene Schicht hergestellt werden. Bei Leistungen unter 40mW ist keine Veränderung der Nanopartikel zu beobachten, oberhalb von 40mW treten Netzstrukturen auf. Die Länge der Netzstrukturen nimmt mit steigender Laserleistung zu.

Mittels XPS konnte die chemische Zusammensetzung geklärt werden. In den Titan 2p-Peaks ist keine Änderung in Abhängigkeit von der Laserleistung und -wellenlänge zu beobachten. Das deutet darauf hin, dass kein reduziertes Titanoxid an der Oberfläche vorliegt. Allerdings ändert sich der Sauerstoff 1s- und der Silicium 2p-Peak deutlich ab der Laserleistung, bei der die Netzstrukturen auftreten. Aufgrund der Verschiebung der Bindungsenergien ist die Bildung von einer Mischung aus TiO_2 und SiO_2 eine mögliche Erklärung. Dies wurde bei beiden Laserwellenlängen beobachtet. Mit zunehmender Laserleistung nimmt der Anteil von Silicium zu. Ein Unterschied in der Abhängigkeit von der Laserwellenlänge wurde beim Au 4f-Signal beobachtet. Durch die Bearbeitung mit dem Vis-Laser wurde ab einer Laserleistung von 70mW kein

Ergebnisse und Diskussion

Gold-Signal mehr gemessen. Vermutlich reichen die Leistungen dann aus, um das Gold zu verdampfen oder in die TiO_2 -Nanopartikelschicht zu integrieren, so dass es mittels XPS nicht mehr detektiert werden kann. Unterhalb von 70 mW ist ein schwaches Signal vorhanden, das auf Gold zurückzuführen ist. Bei der Strukturierung mit dem UV-Laser wurden mehrere Effekte beobachtet. Die Intensität des $\text{Au}4f$ -Peaks nimmt mit der Laserleistung zunächst zu. Ab 30 mW nimmt die Intensität wieder ab. Des Weiteren ist eine Verbreiterung des Peaks mit steigender Laserleistung zu erkennen. Diese Verbreiterung lässt sich auf die Bildung von oxidierten Gold-Spezies (Au^+) zurückführen. Mit zunehmender Laserleistung nimmt der Anteil von Au^+ zu und der Anteil von Au ab.

Hybride TiO_2/Au -Nanopartikelschichten wurden als Anode in Farbstoffsolarzellen getestet. Es konnte gezeigt werden, dass die Effizienz einer Solarzelle mit einer im Ofen gesinterten, hybriden TiO_2/Au -Schicht höher ist, als mit einer TiO_2 -Schicht, die unter gleichen Bedingungen hergestellt worden ist. Dies lässt vermuten, dass die Zugabe von 1 Gew.% Gold einen positiven Einfluss auf die Effizienz hat. Des Weiteren wurde auch die Abhängigkeit der Effizienz von dem Linienabstand und der Laserwellenlänge lasergesinteter Schichten untersucht. Die Solarzellen mit Anoden, die mit dem Vis-Laser strukturiert wurden, zeigen eine niedrigere Effizienz als vergleichbare Anoden, die mit dem UV-Laser erzeugt wurden. Die Schreibgeschwindigkeit hat ebenfalls einen Einfluss auf die Effizienz. Es sind allerdings noch weitere Untersuchungen notwendig, um eine Abhängigkeit der Effizienz von den Laserparametern zu zeigen und diese erklären zu können.

Bei der Laserbearbeitung von hybriden TiO_2/Au -Nanopartikelschichten bei verschiedenen Laserwellenlängen können Unterschiede in der Morphologie, der Kristallstruktur und der chemischen Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Wellenlänge beobachtet werden. Diese können auf die unterschiedliche Absorption des Lichtes zurückgeführt werden. Die Absorption von Licht kann zu einer photothermischen Temperaturerhöhung führen. Titandioxid absorbiert näherungsweise nur das Licht des UV-Lasers. Durch die Absorption kann das Titandioxid aufgewärmt werden. Der Temperaturanstieg kann die Änderung der Morphologie, der Kristallstruktur und der chemischen Zusammensetzung initiieren. Im Vergleich dazu wird Laserlicht im

4.2 Strukturierung von hybriden Titandioxid/Gold-Nanopartikelschichten

sichtbaren Bereich nur sehr schwach in den TiO_2 -Nanopartikeln absorbiert. Daher reichen die verwendeten Laserleistungen nicht aus, um die Nanopartikel ausreichend zu erwärmen, damit es zu einem Sinterprozess kommt. Durch den Zusatz von Gold-Nanopartikeln wird die Absorption erhöht. Gold-Nanopartikel absorbieren sowohl im UV- als auch im Vis-Bereich. Somit wird das Licht des UV-Lasers nicht nur in den TiO_2 -Nanopartikeln sondern auch in den Gold-Nanopartikeln absorbiert. Die Gesamtaborption der Schicht ist somit höher und die Strukturen der hybriden Schichten sind daher deutlich größer als in den TiO_2 -Nanopartikelschichten. Auch die Umwandlung von Anatas zu Rutil findet in der hybriden Schicht schon bei niedrigeren Leistungen statt. Bei der Laserbearbeitung der hybriden TiO_2/Au -Nanopartikelschicht mit dem Vis-Laser wird das Licht nahezu ausschließlich in den Gold-Nanopartikeln absorbiert, wodurch das Gold erwärmt wird. Die Wärme wird aufgrund von thermischer Diffusion auf die TiO_2 -Nanopartikel übertragen. Für die Laserbearbeitung lässt sich die thermische Diffusionslänge l_T abschätzen [356]:

$$l_T = \sqrt{D_T \tau_l} \quad (4.14)$$

Sie ist abhängig von der thermischen Diffusivität D_T und der lokalen Belichtungszeit τ_l . Die lokale Belichtungszeit entspricht im Pulsbetrieb der Pulslänge. Im cw-Betrieb lässt sie sich mithilfe des Spotdurchmessers $d_{1/e}$ und der Schreibgeschwindigkeit v berechnen [356]. Für die folgenden Berechnungen wird die lokale Belichtungszeit für den cw-Betrieb verwendet. Die lokale Belichtungszeit beträgt somit:

$$\tau_l = \frac{d_{1/e}}{v} = \frac{6 \cdot 10^{-4} \text{ mm}}{15 \text{ mms}^{-1}} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ s} \quad (4.15)$$

In die thermische Diffusivität gehen die Wärmeleitfähigkeit κ , die spezifische Wärmekapazität c_p und die Dichte ρ des Materials ein [219]:

$$D_T = \frac{\kappa}{\rho c_p} \quad (4.16)$$

Ergebnisse und Diskussion

In Tabelle 4.28 sind die berechneten thermischen Diffusivitäten und Diffusionslängen sowie die für die Berechnung verwendeten Größen für die verschiedenen Materialien angegeben. Es ist deutlich zu erkennen, dass die thermischen Diffusionslängen mehrere Größenordnungen über der nativen Partikelgröße von 10 nm liegen. Für Anatas bzw. Anatas/Rutil- (ca. 50:50) Nanopartikel beträgt sie 2–3 μm . Somit wird auch das Titandioxid innerhalb eines Radius mit der Größe der thermischen Diffusionslänge um die Gold-Nanopartikel aufgeheizt. Die Wärmeleitung von Nanopartikeln unterscheidet sich deutlich von der von Makrostrukturen [357]. So sind beispielsweise die Wärmeleitfähigkeit und die spezifische Wärmekapazität von der Temperatur und der Partikelgröße abhängig [358–362]. Wie in Abbildung 4.65 zu sehen ist, steigt die spezifische Wärmekapazität mit zunehmender Temperatur und abnehmender Partikelgröße an. Daher ändert sich während der Laserbestrahlung die thermische Diffusivität und die thermische Diffusionslänge. Die thermische Diffusionslänge von Bulk-Anatas bzw. -Rutil beträgt beispielsweise 11 bzw. 9 μm und ist somit drei- bis fünfmal höher als die der TiO_2 -Nanopartikel.

Bei der Laserbearbeitung im cw-Betrieb ist die thermische Diffusionslänge deutlich größer als die Größe der verwendeten TiO_2 -Nanopartikel und steigt während der Laserbearbeitung an. Auch wenn bei der Verwendung des Vis-Lasers näherungsweise nur die Gold-Nanopartikel das Laserlicht absorbieren und sich somit erwärmen, werden die TiO_2 -Nanopartikel aufgrund der großen thermischen Diffusionslänge indirekt erwärmt.

Tabelle 4.28: Berechnete thermische Diffusivität und thermische Diffusionslänge für die verwendeten Materialien. Die Werte sind für Raumtemperatur und für eine Partikelgröße von 33 (a), 15 (b), 42 (c) bzw. 14 nm (d) angegeben.

	κ [$\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-1}$]	ρ [g cm^{-3}]	c_p [$\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$]	D_T [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$]	l_T [μm]
Anatas _{NP}	0.0043 ^(a) [223]	3.83 ^(a) [223]	0.9 ^(b) [224]	0.001	2
Anatas/Rutil _{NP}	0.0061 ^(c) [223]	4.03 ^(c) [223]	0.93 ^(d) [224]	0.002	3
Anatas _{Bulk}	0.085 [363]	3.79 [221]	0.69 [222]	0.03	11
Rutil _{Bulk}	0.065 [221]	4.13 [221]	0.68 [222]	0.02	9
Gold _{Bulk}	3.17 [219]	19.3 [219]	0.13 [219]	1.26	71
SiO_2 , Bulk	0.14 [219]	2.5 [219]	0.74 [219]	0.08	18

4.2 Strukturierung von hybriden Titandioxid/Gold-Nanopartikelschichten

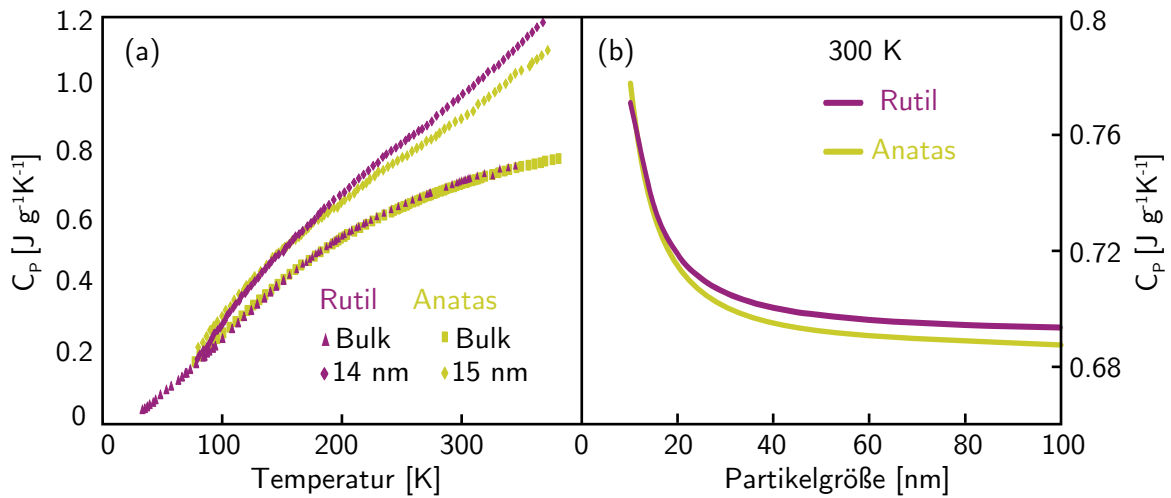


Abbildung 4.65: Gemessene (a) und berechnete (b) spezifische Wärmekapazität von Anatas und Rutil in Abhängigkeit von der Temperatur (a) und der Partikelgröße (b) nach [364].

Die Tatsache, dass oxidierte Gold-Spezies nur bei der Strukturierung mit dem UV-Laser beobachtet wurden, lässt die Vermutung zu, dass die Laserbearbeitung der hybriden Schicht nicht rein photothermisch, sondern auch photochemisch abläuft. Titandioxid absorbiert nur im UV-Bereich. Durch den photokatalytischen Prozess können dabei Hydroxyl-Radikale an der Oberfläche gebildet werden, die in der Lage sind, das Gold zu oxidieren [337]. Außerdem kann es beim Gold im Wellenlängenbereich unter 520 nm zu Interbandübergängen kommen, durch die Elektronen in das Leitungsband angeregt und so beispielsweise auf das Titandioxid übertragen werden können [338-340]. Diese Interbandübergänge bzw. die photokatalytische Bildung von Hydroxyl-Radikalen sind bei der Wellenlänge des Vis-Lasers (532 nm) unwahrscheinlich.

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse, dass die Laserbearbeitung von hybriden TiO_2/Au -Nanopartikelschichten sowohl mit einem UV- als auch mit einem Vis-Laser möglich ist. Je nach verwendeter Laserwellenlänge können photothermische und/oder photochemische Prozesse ablaufen. Die bearbeiteten Schichten sind für verschiedene Anwendungen von Interesse. So könnten sie beispielsweise als Anode in Farbstoffsolarzellen [199, 200, 349-353] oder zur Katalyse [336, 341-346] eingesetzt werden.

4.3 Strukturierung von nanoporösem Gold

Neben Experimenten zur Laserbearbeitung von dünnen Titandioxid- und hybriden Titandioxid/Gold-Schichten wurde auch die Laserbearbeitung von nanoporösem Gold untersucht. Nanoporöses Gold ist eine weitere, im Hinblick auf verschiedene Anwendungen interessante Form von nanoskaligem Gold. Es kann beispielsweise als Substrat für oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie [172], als Katalysator [175, 365], Sensor [180] oder Aktuator [366] eingesetzt werden. Die Eigenschaften hängen stark von der Porengröße und somit der Porosität ab. Durch lokale Anpassung der Porosität lassen sich demnach die Eigenschaften gezielt verändern. Die Porengröße von nanoporösem Gold kann durch Tempern bei verschiedenen Temperaturen vergrößert werden [163], ohne dass die Morphologie sich stark verändert [54]. Der Nachteil des Temperns ist, dass die komplette Probe erhitzt und somit auf der kompletten Probe die Porosität gleichmäßig verändert wird. Die Laserbearbeitung bietet eine einfache Möglichkeit das Material lokal zu erwärmen. Dadurch lässt sich die Porosität lokal anpassen, was in Vorarbeiten bereits gezeigt werden konnte [367].

Zunächst wird im folgenden das native, nanoporöse Gold charakterisiert. Dabei wird auf die Porengröße und die Porosität eingegangen. Anschließend werden Ergebnisse zur Laserstrukturierung von Punktstrukturen gezeigt. Anhand von REM-Daten wird die Porengröße innerhalb der belichteten Bereiche und die Größe der entstehenden Punktstrukturen bestimmt. Mithilfe dieser Daten wird ein mathematisches Modell entwickelt, das die bei der Laserbearbeitung entstehenden Temperaturen und Strukturgrößen beschreibt. Als Anwendungsbeispiel wurde nanoporöses Gold als Substrat für die Raman-Spektroskopie verwendet. Dazu wurde das Gold mit einem Farbstoff (N719) belegt, der anschließend mittels Raman-Spektroskopie untersucht wurde. Es wird der Einfluss der Porengröße auf die Intensität des Raman-Signals ermittelt.

4.3.1 Charakterisierung des nativen, nanoporösen Golds

Das nanoporöse Gold wurde aus einer Silber/Gold-Legierung mit einem Verhältnis von 70:30 (Ag: Au) mittels Ätzen in konzentrierter Salpetersäure bei Raumtemperatur hergestellt. Aufgrund des Ag/Au-Verhältnisses ist zu erwarten, dass das entstehende nanoporöse Gold eine

4.3 Strukturierung von nanoporösem Gold

Porosität von 70 % aufweist, sofern keine Volumenänderung erfolgt. Die Porosität wurde gravimetrisch bestimmt. Dazu wurde das Goldplättchen gewogen. Das Probenvolumen V_S wurde aus dem Durchmesser und der Höhe berechnet, die mithilfe des Lichtmikroskops bestimmt wurden. Das Goldplättchen hat eine Masse von $13.6 \pm 1 \text{ mg}$ und ein Probenvolumen V_S von $2.8 \pm 0.1 \text{ mm}^3$. Aus der Masse kann mithilfe der Dichte von Gold ($\rho_{\text{Au}} = 19.3 \text{ g cm}^{-3}$) das Volumen der Goldstrukturen V_{Au} berechnet werden. Für das Porenvolumen V_P gilt:

$$V_P = V_S - V_{\text{Au}} \quad (4.17)$$

Das Goldvolumen V_{Au} beträgt 0.7 mm^3 , so dass die Probe ein Porenvolumen von 2.1 mm^3 aufweist. Die Porosität ϕ ergibt sich aus dem Verhältnis von Porenvolumen zu Probenvolumen:

$$\phi = \frac{V_P}{V_S} \quad (4.18)$$

Sie beträgt $75 \pm 2 \%$ und ist somit höher als die erwartete Porosität. Aufgrund der geringen Masse und Größe der Probe kann es bei der Bestimmung schnell zu Ungenauigkeiten kommen.

Es ist ebenfalls möglich die Porosität anhand von REM-Aufnahmen durch eine Schwellwertanalyse zu bestimmen [368]. Dazu wird der Anteil von Poren- zur Gesamtfläche anhand des Histogramms bestimmt. In Abbildung 4.66 (a) ist eine REM-Aufnahme der Oberfläche einer nanoporösen Gold-Probe gezeigt. Anhand des Histogramms werden verschiedene Porositäten von 65 bis 70 % bestimmt und in die REM-Aufnahme eingezeichnet. Dieser Anteil ist in Abbildung 4.66 (b-d) schwarz dargestellt. Durch den Vergleich mit dem Originalbild lässt sich die Porosität ermitteln. Die berechnete Porosität von 75 % erscheint anhand der Aufnahmen zu hoch zu sein, da beim Vergleich mit dem Originalbild zu erkennen ist, dass auch Goldstege schwarz gefärbt sind. Eine Schwierigkeit, die bei dieser Schwellwertanalyse auftritt, ist, dass die dreidimensionale Goldstruktur im REM nicht dargestellt werden kann. Es werden nicht nur die Oberfläche sondern auch tiefer liegende Goldstrukturen abgebildet. Dadurch ist es nicht möglich genau abzuschätzen, welche Strukturen in einer Ebene liegen und welche darunter sind.

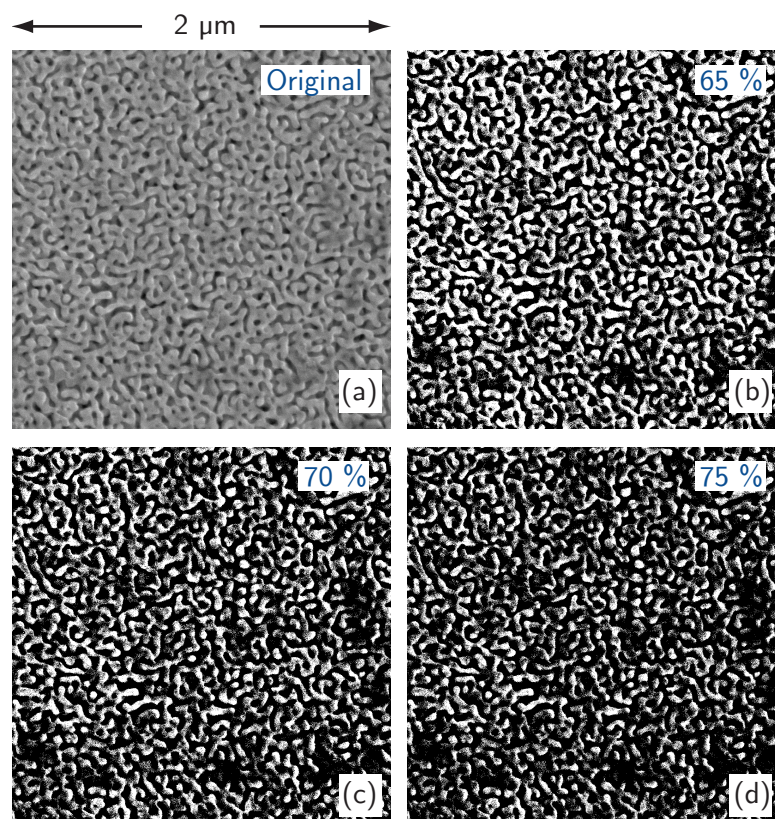


Abbildung 4.66: Bestimmung der Porosität anhand einer Schwellwertanalyse von REM-Aufnahmen. Zum Vergleich sind verschiedene Porositäten gezeigt: Original-REM-Aufnahme (a), 65 % (b), 70 % (c) und 75 % (d) Porosität.

Die Ergebnisse zur Bestimmung der Porosität von nanoporösen Gold-Proben sind nicht eindeutig. Aufgrund der geringen Masse und Fläche existieren bei der gravimetrischen Bestimmung Fehlerquellen, die das Ergebnis verfälschen können. Die Schwellwertanalyse mittels REM-Aufnahmen ist dadurch, dass die dreidimensionale Gold-Struktur nicht eindeutig abzugrenzen ist, ebenfalls mit Fehlern behaftet.

Anhand der REM-Bilder lässt sich mittels Fouriertransformation (FFT, *fast fourier transformation*) die mittlere Porengröße bestimmen. Dazu wurde mit dem Programm *Image J* (Wayne Rasband) eine Fouriertransformation des schwarz/weiß-Bildes mit einer Porosität von 75 % durchgeführt. Auf dem transformierten Bild ist ein heller Ring zu erkennen (Abbildung 4.67). Der Radius des Rings entspricht der mittleren Poren- bzw. Steggröße. Er beträgt 50 nm und ist somit größer als die erwartete Porengröße von 25 nm.

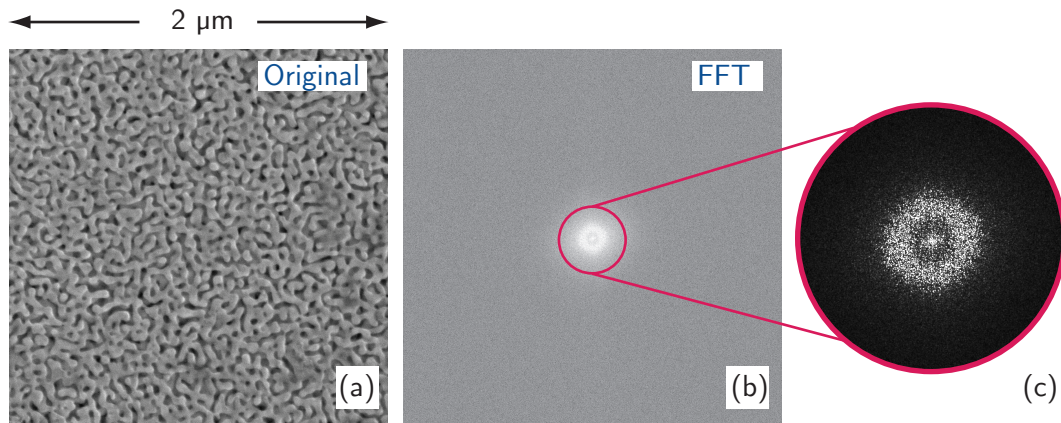


Abbildung 4.67: Original REM-Aufnahme (a) und FFT (b-c) zur Bestimmung der mittleren Porengröße.

Diese Abweichung kann ebenfalls dadurch zustande kommen, dass ein zu großer Porenanteil angenommen wird. Zusätzlich zur Oberfläche wurde auch eine Bruchkante untersucht, um Informationen über die Porosität und Porengröße innerhalb des Goldes zu bekommen. In Abbildung 4.68 sind REM-Aufnahmen der Oberfläche und der Bruchfläche gegenübergestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Poren und Goldstege auf der Bruchfläche größer als auf der Oberfläche sind. Mittels FFT wurde eine mittlere Porengröße von 80 nm ermittelt. Diese Abweichung kann dadurch zustande kommen, dass die 3D-Struktur an der Oberfläche beim Ätzen kollabiert und somit dichter ist als im Volumen. Es kommt demnach zur Ausbildung einer dichteren Oberflächenschicht, die bis zu 30 % dichter sein, als das Volumen [369].

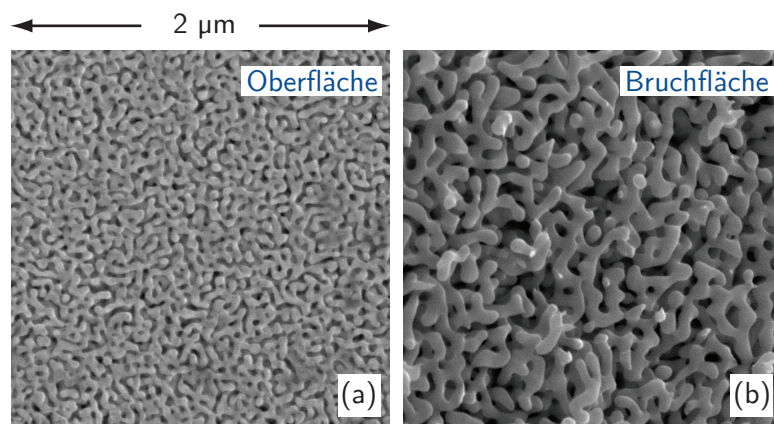


Abbildung 4.68: REM-Aufnahmen des nativen, nanoporösen Goldes: Oberfläche (a) und Bruchfläche (b)

4.3.2 Charakterisierung von Punktstrukturen

In vorhergehenden Arbeiten wurde die Porengrößenänderung in Abhängigkeit von der Temperatur in situ untersucht [187, 367]. Dazu wurde eine Probe im REM auf Temperaturen von bis zu 853 K erhitzt. Bei verschiedenen Temperaturen wurden Aufnahmen angefertigt, anhand derer die Porengröße mittels FFT bestimmt wurde.

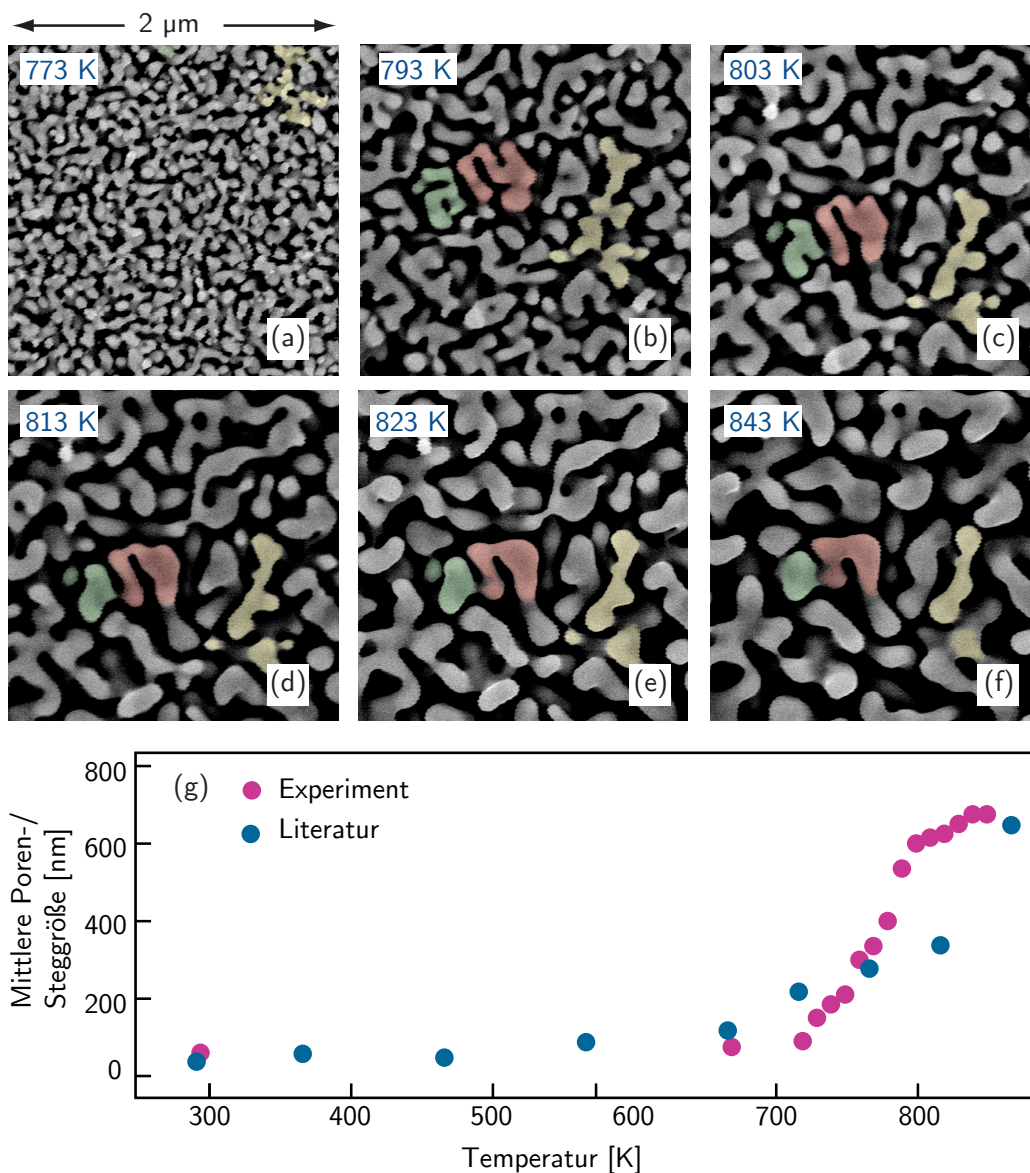


Abbildung 4.69: REM-Aufnahme von np-Au, das in situ auf Temperaturen von 773 (a), 793 (b), 803 (c), 813 (d), 823 (e), und 843 K (f) erhitzt wurde. Ausgewählte Strukturen sind in gelb, rot und grün markiert. Abhängigkeit der mittleren Poren-/Steggröße von der Temperatur (g). Zum Vergleich sind Literaturwerte aus [172] eingefügt.

4.3 Strukturierung von nanoporösem Gold

Die Ergebnisse zeigen, dass sich die Poren- und Steggröße bis zu einer Temperatur von 673 K kaum ändert (Abbildung 4.69 (g)). Oberhalb von 723 K nimmt sie stark bis auf Werte von über 700 nm zu. Anhand der entsprechenden REM-Aufnahmen in Abbildung 4.69 (a-f) ist erkennbar, dass sich die Morphologie dabei kaum verändert. Die Strukturen sind demnach selbstähnlich. Der Vorteil dieser in situ-Messung ist, dass die gleiche Porenstruktur bei verschiedenen Temperaturen betrachtet und somit der Einfluss der Temperatur direkt verglichen werden kann. In Abbildung 4.69 (a-f) sind drei ausgewählten Strukturen auf der Goldoberfläche exemplarisch farbig markiert.

Neben in situ-Messungen wurde in früheren Arbeiten [187, 367] auch die Laserstrukturierung von nanoporösem Gold untersucht. In dieser Arbeit wurde aufbauend auf den Ergebnissen ein mathematisches Modell entwickelt, mit dem die Porengröße entlang des Laserspots sowie die entstehende Strukturgröße berechnet werden kann.

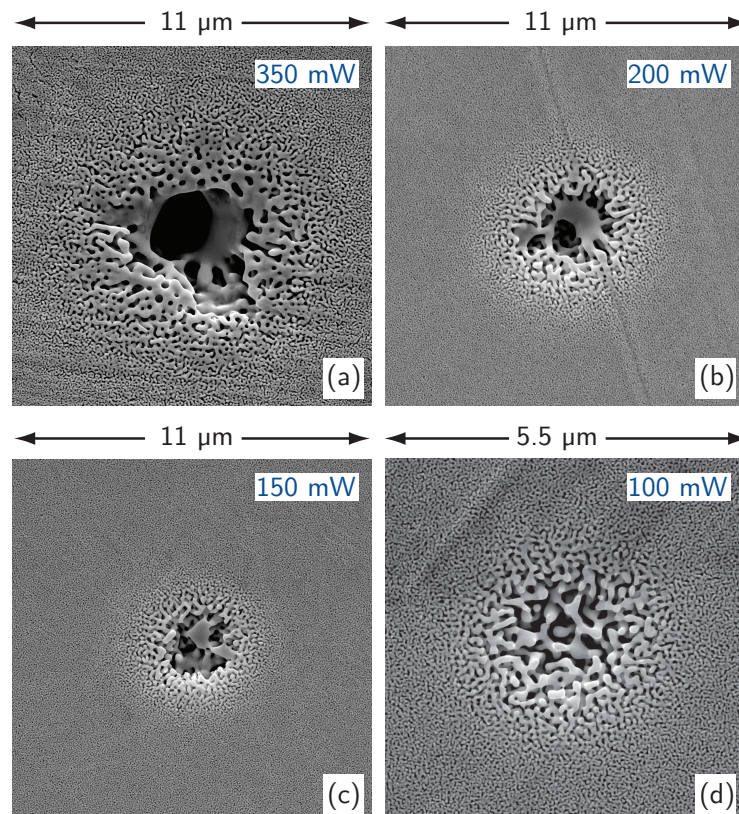


Abbildung 4.70: REM-Aufnahme von np-Au nach der Laserbearbeitung im Pulsbetrieb. Die verwendeten Parameter bei der Strukturierung waren: $\lambda = 532 \text{ nm}$, $\tau = 100 \text{ ms}$, $d_{1/e} = 2.1 \mu\text{m}$, $P = 350 \text{ mW}$ (a), 200 mW (b), 150 mW (c) und 100 mW (d).

Ergebnisse und Diskussion

Bei der Strukturierung von Punktmustern wurde die Laserleistung im Bereich von 100 bis 350 mW in 10 mW Schritten variiert und die Pulslänge im Bereich von 0.2 bis 100 ms. In Abbildung 4.70 sind Punktstrukturen gezeigt, die bei einer Pulslänge von 100 ms und Laserleistungen von 100 bis 350 mW strukturiert wurden. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Porengröße und die Größe der Goldstege innerhalb des belichteten Bereichs ändert. Dabei bilden sich bei hohen Leistungen (> 200 mW) zwei Regionen mit verschiedener Morphologie. Die beiden Regionen sind in Abbildung 4.71 (a) und (b) farbig dargestellt. Im Inneren des Punktes befindet sich eine große, tiefe Pore, die von einem breiten Goldsteg umgeben ist (Region 1, blau).

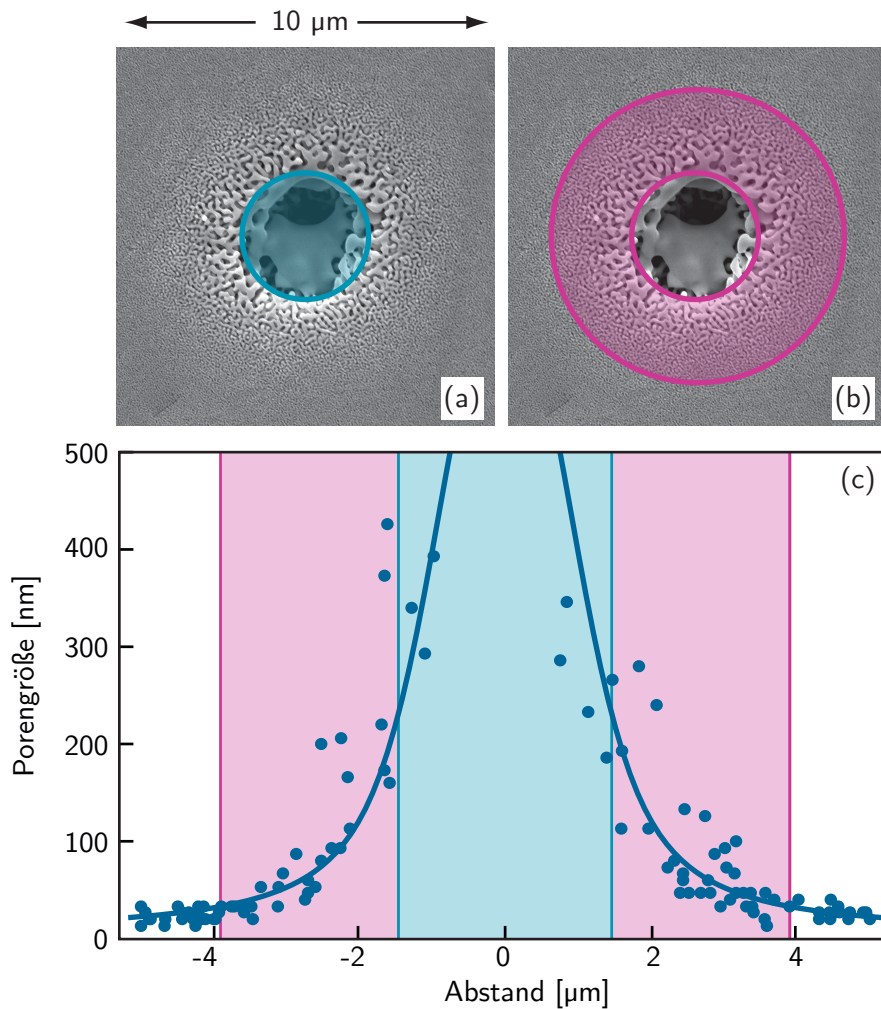


Abbildung 4.71: REM-Aufnahme eines laserstrukturierten Punktes. Region 1 (a) ist blau markiert, Region 2 pink (b). Porengrößenprofil entlang des Punktes mit Hilfslinie (c). Die verwendeten Parameter bei der Strukturierung waren: $\lambda = 532$ nm, $\tau = 100$ ms, $d_{1/e} = 2.1$ μm , $P = 250$ mW.

4.3 Strukturierung von nanoporösem Gold

Je nach verwendeter Laserleistung kann die Größe dieser Region zwischen 0.25 und 3 μm variieren. Im Vergleich zu den angrenzenden Oberflächenbereichen ist Region 1 abgesenkt. Um den breiten Steg ist eine feine Porenstruktur zu erkennen. Diese ist jedoch aufgeweitet (Region 2, pink). Die Porengröße nimmt mit zunehmendem Abstand vom Rand ab, bis sie in die ursprüngliche Porenstruktur übergeht. Region 2 ist gegenüber der nativen Oberfläche nicht abgesenkt. Entlang des Punktes wurde die Porengröße gemessen. Diese wurde anhand eines schwarz/weiß-Bildes der REM-Aufnahme mithilfe der Funktion *Line image profile* des Programms *Igor Pro* (*Wave Metrics*) für verschiedene Positionen bestimmt. Das Verteilungsprofil ist in Abbildung 4.71 (c) dargestellt. Die Porengröße ändert sich von ca. 25-50 nm in der nativen Schicht bis zu 400 nm im inneren Bereich von Region 2.

Neben der Laserleistung hat auch die Pulslänge einen Einfluss auf die Morphologie der laserbearbeiteten Bereiche. Abbildung 4.72 zeigt REM-Aufnahmen von Punkten, die bei einer Laserleistung von 320 mW und Pulslängen im Bereich von 1 bis 100 ms strukturiert wurden. Bei allen verwendeten Pulslängen sind beide Regionen vorhanden. Der Durchmesser von Region 1 ist bei allen Pulslängen annähernd gleich groß, allerdings ändert sich die Breite von Region 2 in Abhängigkeit von der Pulslänge. Bei einer Pulslänge von 1 ms weist der Punkt nur eine sehr schmale Region 2 mit veränderter Porenstruktur auf, während dieser Bereich bei einer Pulslänge von 100 ms deutlich größer ist.

Durch Variation der Laserleistung und Pulslänge lässt sich die Porenstruktur innerhalb des belichteten Bereichs anpassen. Dabei haben die beiden Parameter einen unterschiedlichen Einfluss. Die Breite von Region 2 vergrößert sich mit zunehmender Pulslänge und Laserleistung, während der Durchmesser von Region 1 nur mit steigender Laserleistung zunimmt und sich nicht mit der Pulslänge im betrachteten Bereich von 1 bis 100 ms verändert. Diese Beobachtung lässt auf unterschiedliche Mechanismen in Region 1 und Region 2 schließen. So ist Sintern in Region 2 und ein Schmelzvorgang in Region 1 denkbar.

Anhand von REM-Aufnahmen wurden die Durchmesser von Region 1 und 2 der laserbearbeiteten Punkte bestimmt. Zur Größenbestimmung von Region 1 wurde der Durchmesser der Pore in der Mitte mit dem angrenzenden, breiten Goldsteg verwendet.

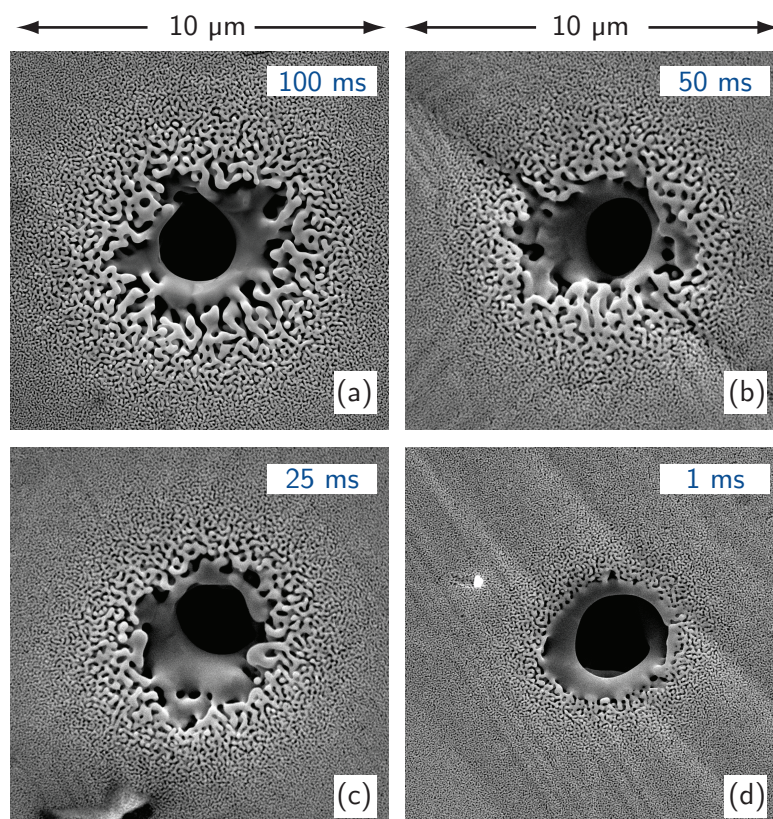


Abbildung 4.72: REM-Aufnahme von np-Au nach der Laserbearbeitung im Pulsbetrieb. Die verwendeten Parameter bei der Strukturierung waren: $\lambda = 532 \text{ nm}$, $P = 320 \text{ mW}$, $d_{1/e} = 2.1 \mu\text{m}$, $\tau = 100 \text{ ms}$ (a), 50 ms (b), 25 ms (c), und 1 ms (d).

Der Durchmesser von Region 2 wurde dort angesetzt, wo die Poren eine Größe von 35 nm aufweisen. In Abbildung 4.73 sind die Durchmesser in Abhängigkeit von der Laserleistung bzw. Pulslänge aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass der Durchmesser von Region 1 mit der Laserleistung von 2 auf $3.5 \mu\text{m}$ zunimmt. Die Durchmesser von Region 2 steigen zunächst stark mit zunehmender Pulslänge an. Oberhalb von einer Pulslänge von 25 ms ändern sie sich nur noch geringfügig. Die Änderung der Durchmesser ist bei höheren Laserleistungen für die verschiedenen Pulslängen größer als bei niedrigen Leistungen. Die größten Durchmesser werden bei großen Pulslängen/Laserleistungen erreicht. Der maximale Durchmesser beträgt $10.1 \mu\text{m}$ und ist somit dreimal so groß wie der Laserspot. Es werden auch Durchmesser erreicht, die kleiner als der Laserspot sind. Der kleinste Punktdurchmesser beträgt $1.7 \mu\text{m}$.

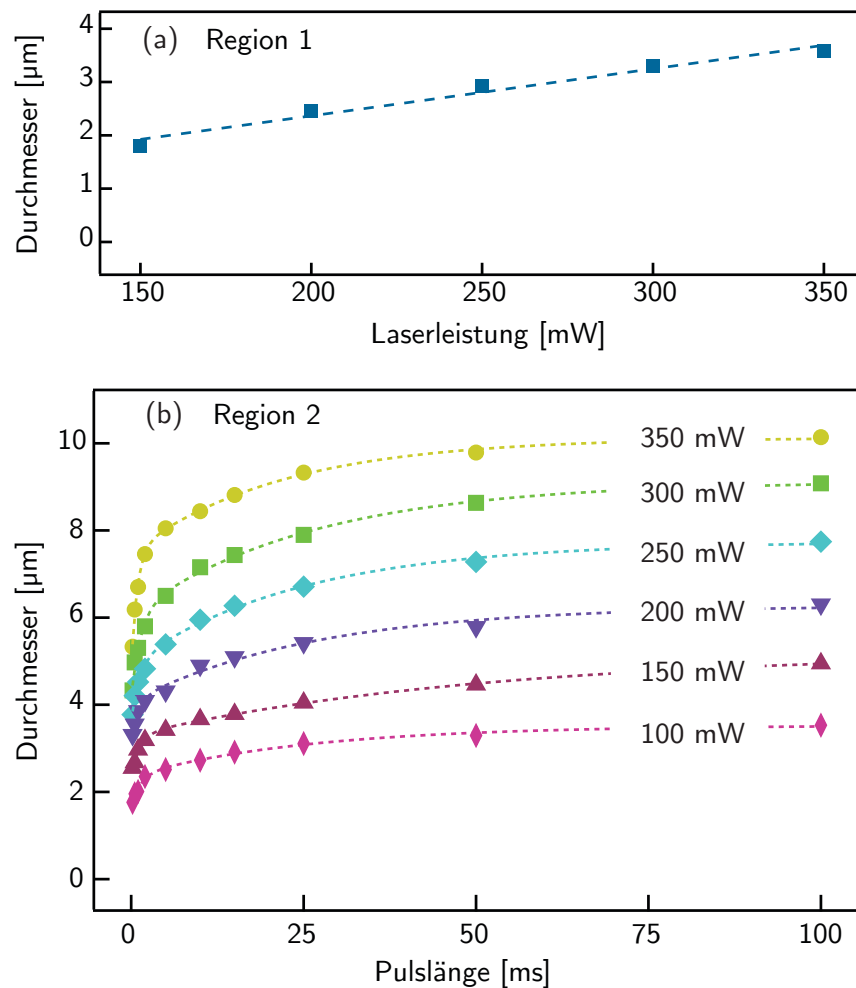


Abbildung 4.73: Abhängigkeit der Durchmesser von Region 1 (a) und 2 (b) von der Laserleistung und der Pulslänge.

4.3.3 Mathematisches Modell

Bei der Laserbearbeitung von nanoporösem Gold wird die vom Gold absorbierte Laserstrahlung näherungsweise vollständig in Wärme umgewandelt, wodurch es zu einer lokalen Temperaturerhöhung kommt. Diese Temperaturerhöhung lässt sich mit einem photothermischen Modell abschätzen. Dabei wird davon ausgegangen, dass sich an der Oberfläche des Goldsubstrates ein stationäres Temperaturprofil ausbildet. Anhand eines einfachen mathematischen Modells wird im Folgenden zunächst das radiale Temperaturprofil berechnet. Anschließend erfolgt eine Simulation der erreichbaren Strukturgrößen in Abhängigkeit von den Laserparametern.

Ergebnisse und Diskussion

Für die Berechnung des radialen Temperaturprofils wird zunächst die Intensität in Abhängigkeit vom Abstand r vom Mittelpunkt des gaußförmigen Laserprofils mithilfe des $1/e$ Laserspotdurchmessers $d_{1/e}$ berechnet:

$$I = I_{\max} \exp\left(-\frac{8r^2}{\sqrt{2}d_{1/e}}\right) \quad (4.19)$$

Dabei ist I_{\max} die maximale Intensität. Sie ist abhängig von der Laserleistung P und dem Spotdurchmesser:

$$I_{\max} = \frac{8P}{\sqrt{2}\pi d_{1/e}} \quad (4.20)$$

Aus der Lösung der Wärmegleichung lässt sich das stationäre Temperaturprofil T_r in Abhängigkeit vom Abstand r vom Laserspotzentrum bestimmen [219, 220, 370]:

$$T_r = \Delta T_{\max} I_0 \left[\left(\frac{r\sqrt{2}}{d_{1/e}} \right)^2 \right] \exp \left[- \left(\frac{r\sqrt{2}}{d_{1/e}} \right)^2 \right] + T_0 \quad (4.21)$$

Dabei stellt I_0 die modifizierte Besselfunktion nullter Ordnung und T_0 die Grundtemperatur des Substrates (300 K) dar. Der maximale Temperaturanstieg ΔT_{\max} ist proportional zur Laserleistung P und vom Spotdurchmesser $d_{1/e}$, der Reflektivität R und der thermischen Leitfähigkeit κ des Goldsubstrates abhängig:

$$\Delta T_{\max} = \frac{P(1-R)}{\kappa (d_{1/e})^2 \sqrt{\pi}} \quad (4.22)$$

Die Reflektivität des nanoporösen Goldes wurde mithilfe des Lasers bei einer Wellenlänge von 532 nm bestimmt. Sie beträgt 0.22 und ist somit deutlich kleiner als die Reflektivität von massivem Gold mit 0.62 [371]. Die thermische Leitfähigkeit von porösen Materialien κ_{np} ist ebenfalls niedriger als die thermische Leitfähigkeit von Volumenmaterialien κ_b . Sie lässt sich mithilfe

4.3 Strukturierung von nanoporösem Gold

der Porosität ϕ und der thermischen Leitfähigkeit von massivem Gold $\kappa_b = 317 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [308] berechnen [372]:

$$\kappa_{np} = \kappa_b (1 - \phi)^3 \quad (4.23)$$

Für eine Porosität von 75 % beträgt die thermische Leitfähigkeit $4.95 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Sie ist somit zwei Größenordnungen kleiner als die thermische Leitfähigkeit von massivem Gold. Bei der Berechnung ist zu beachten, dass sowohl die thermische Leitfähigkeit als auch die Reflektivität temperaturabhängig sind, da sich die Porosität und Struktur des Goldes stark mit steigender Temperatur ändert. Je nach erreichter Temperatur können dabei die Werte von massivem Gold erreicht werden. Zur Vereinfachung wurden die beiden Werte in einem einzelnen Fit-Parameter c_{fit} zusammengefasst.

$$c_{fit} = \frac{(1 - R)}{\kappa} \quad (4.24)$$

Die Werte für c_{fit} können zwischen 0.16 m K W^{-1} für nanoporöses Gold und $1.2 \times 10^{-3} \text{ m K W}^{-1}$ für massivem Gold liegen. Zur Bestimmung des Fit-Parameters wurde dieser so variiert, dass die berechneten Strukturdurchmesser zu den experimentell bestimmten Durchmessern (vgl. Abbildung 4.73) passen. Als Fit-Parameter für die Berechnung des Temperaturprofils wurde $2.3 \times 10^{-2} \text{ m K W}^{-1}$ verwendet.

Die Temperaturerhöhung führt, wie es beispielsweise in den in situ-Experimenten beobachtet werden konnte, zu einer Vergrößerung der Poren und zu einer Verbreiterung der Goldstege. Diese Vergrößerung lässt sich auf die Oberflächendiffusion D von Goldatomen zurückführen. Für die verschiedenen Temperaturen lässt sich der Diffusionskoeffizient mithilfe der Boltzmann-Konstante k , der Aktivierungsenergie $E_A = 0.4 \text{ eV}$ und des präexponentiellen Faktors $D_0 = 5 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ berechnen [373]:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) \quad (4.25)$$

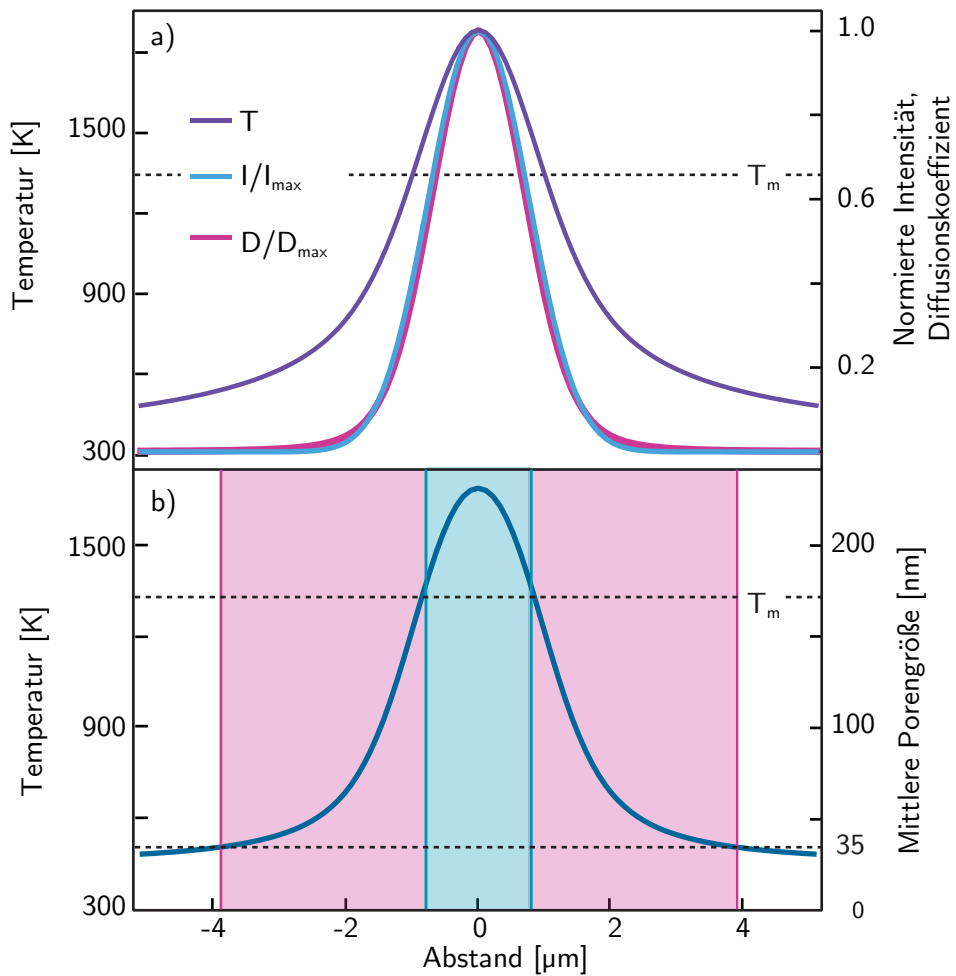


Abbildung 4.74: Berechnete Intensitäts- (I , blau), Temperatur- (T , violett) und Diffusionskoeffizientenprofile (D , pink) bei einer Leistung von 250 mW und einem Spotdurchmesser von $d_{1/e} = 2.1 \mu\text{m}$ (a). Die Profile der Intensität und des Diffusionskoeffizienten sind auf 1 normiert. Berechnetes Porengrößenprofil (blau, links) bei einer Leistung von 250 mW, einem Spotdurchmesser von $d_{1/e} = 2.1 \mu\text{m}$ und einer Pulslänge von 100 ms (b). Die gestrichelten horizontalen Linien markieren die Schmelztemperatur T_m von Gold bzw. eine Porengröße von 35 nm.

In Abbildung 4.74 (a) ist das berechnete Temperatur-, sowie das normierte Intensitäts- und Diffusionskoeffizientenprofil bei einer Leistung von 250 mW dargestellt. Das Temperaturprofil ist deutlich breiter als die Profile der Intensität und des Diffusionskoeffizienten, die beide annähernd aufeinander liegen. Für eine Laserleistung von 250 mW wird ein maximaler Temperaturanstieg im Zentrum des Laserspots von 1581 K berechnet. Zusammen mit der Grundtempera-

4.3 Strukturierung von nanoporösem Gold

tur von 300 K ergibt dies eine Maximaltemperatur von 1881 K. Die Temperatur ist deutlich höher als die Schmelztemperatur von Gold mit 1337 K. Dies deutet darauf hin, dass das nanoporöse Gold im Zentrum des Laserspots nicht nur versintert, sondern schmilzt. Dies passt zur Morphologie der Region 1 in den REM-Aufnahmen (vgl. Abbildung 4.71).

Neben der Laserleistung, die einen Einfluss auf das Temperaturprofil hat, wurde bei den Experimenten auch die Pulslänge τ variiert. Die Pulslänge entspricht der lokalen Kontaktzeit. Mithilfe der Pulslänge und des Diffusionskoeffizienten lässt sich über die Einstein-Smoluchowski-Gleichung die Porengröße $d(t)$ berechnen:

$$d(t) = \sqrt{\tau D} + d_0 \quad (4.26)$$

d_0 ist dabei die Porengröße des nativen, nanoporösen Goldes. Sie beträgt 25 nm. Das Porengrößenprofil für eine Laserleistung von 250 mW und eine Pulslänge von 100 ms ist in Abbildung 4.74 (b) dargestellt. Die Porengröße nimmt von 25 nm bis auf 170 nm in der Nähe der Spotmitte zu. In der Spotmitte können noch größere Werte erreicht werden, wie anhand der REM-Bilder gezeigt wurde. Allerdings findet hier kein Sintern, sondern ein Schmelzen statt. Da Gleichung 4.26 nur für die Oberflächendiffusion gilt, kann die Porengröße in der Mitte der Struktur beim Schmelzen nicht berechnet werden.

Anhand der berechneten Porengrößenprofile können die Durchmesser der beiden Regionen ermittelt werden. Region 1 entspricht dem Abstand der radialen Positionen, an denen die berechnete Temperatur über der Schmelztemperatur des Goldes liegt (obere, gestrichelte Hilfslinie in Abbildung 4.74 (b)). Der Durchmesser ist demnach unabhängig von der Pulslänge und nur von der Laserleistung abhängig. Abbildung 4.75 (a) zeigt die Durchmesser von Region 1 in Abhängigkeit von der Laserleistung. Mit zunehmender Laserleistung nimmt der Durchmesser zu. Er kann in dem betrachteten Parameterbereich Werte von bis zu 3 μm erreichen. Der Durchmesser der Region 2 wird an der radialen Position bestimmt, an der die Porengröße einen Wert von 35 nm annimmt (untere, gestrichelte Hilfslinie in Abbildung 4.74 (b)). In Abbildung 4.75 (b) sind die Durchmesser der Region 2 in Abhängigkeit von der Laserleistung und der

Ergebnisse und Diskussion

Pulslänge gezeigt. Mit zunehmender Pulslänge und Laserleistung nehmen die Durchmesser zu. Sie können maximal Werte von bis zu $10\mu\text{m}$ erreichen. Die berechneten Werte passen gut zu den experimentellen Daten aus Abbildung 4.73. Auch wenn es sich hier um ein stark vereinfachtes Modell handelt, ist es dennoch geeignet, um die Poren- und Strukturgröße von nanoporösem Gold in Abhängigkeit von den Parametern bei der Laserbearbeitung wiederzugeben.

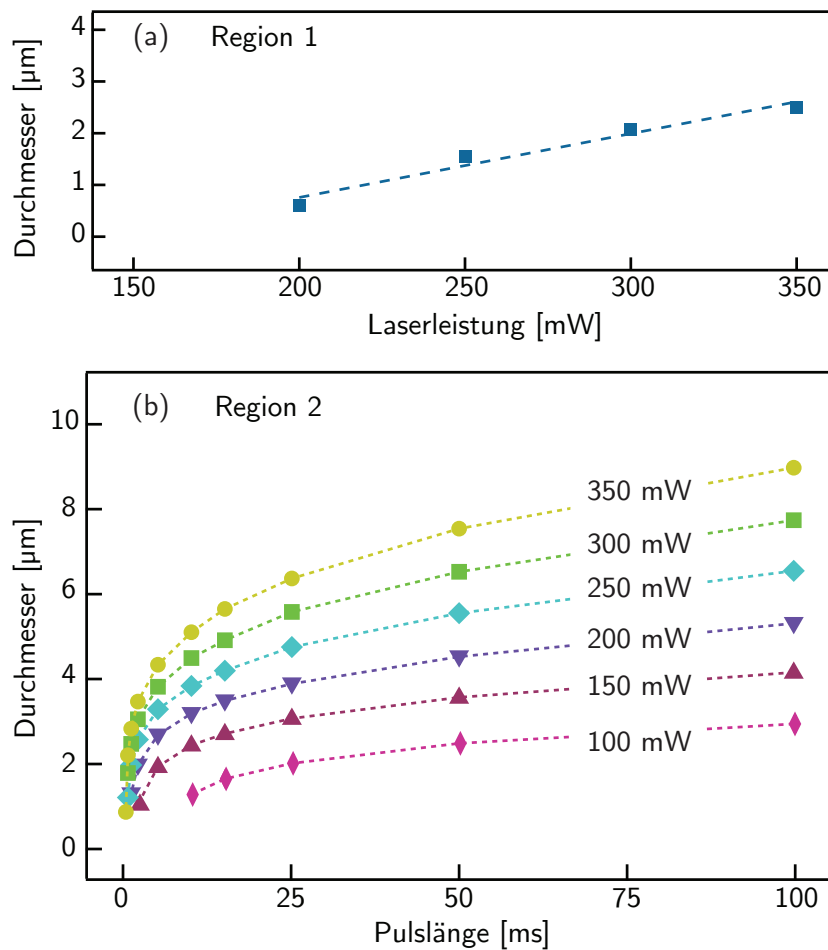


Abbildung 4.75: Berechnete Abhängigkeit der Durchmesser der Region 1 und 2 von der Laserleistung und der Pulslänge mit Hilfslinien. Durchmesser der Region 1, d. h. die Größe der Bereiche, in denen die berechnete Temperatur über der Schmelztemperatur von Gold liegt (a). Durchmesser der Region 2, d. h. der Bereiche, die durch eine Porengröße von 35 nm begrenzt werden (b).

4.3.4 Oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie

Eine mögliche Anwendung von nanoporösem Gold ist der Einsatz als Substrat für die Oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie (SERS). Dabei ist die Intensität des Raman-Signals von der Porengröße abhängig. Kucheyev et al. konnten anhand von Raman-Messungen an Kristallviolett auf nanoporösen Goldsubstraten, die bei verschiedenen Temperaturen getempert wurden, zeigen, dass eine mittlere Porengröße von 250 nm zu einer hohen Intensität des Raman-Signals führt [172]. Im Gegensatz dazu wurden bei Substraten mit ultrafeiner Porenstruktur im Bereich von 5 bis 10 nm sehr starke SERS-Signale gefunden [180]. Die Kombination aus kleinen Poren und großen Goldstegen erweist sich als geeignetes Raman-Substrat [374]. Auch strukturiertes, nanoporöses Gold ist ein vielversprechendes Substrat für SERS-Messungen [375-377].

Die Laserstrukturierung erlaubt eine lokale Veränderung der Poren- und Goldsteggröße. Durch Variation der Strukturierungsparameter lässt sich die Größe genau einstellen. Somit ist es möglich, Messungen bei unterschiedlichen Größen auf einer Probe durchzuführen und den Einfluss der Poren- und Goldsteggröße auf die Intensität des Raman-Signals direkt zu vergleichen. Zur Untersuchung des Einflusses der Porengröße auf die Raman-Intensität wurde das nanoporöse Gold nach der Laserstrukturierung mit dem Farbstoff Ruthenizer 535-bisTBA (N719, Abbildung 4.76 (b)) getränkt. Aufgrund der Isothiocyanat-Gruppe bildet sich eine Farbstoffschicht um das Gold. Anschließend wurde der Farbstoff mithilfe der orts aufgelösten Raman-Spektroskopie untersucht. Abbildung 4.76 (a) zeigt Raman-Spektren, die mit einem Abstand von 1 μm vom linken zum rechten Rand eines Punktes aufgenommen wurden (von unten nach oben). Der Punkt wurde bei einer Laserleistung von 350 mW und einer Pulslänge von 100 ms erzeugt. Bei diesen Laserparametern sind beide Regionen vorhanden. In der Mitte ist das Gold zu einer Fläche mit einer großen Pore verschmolzen (Region 1). Außen befindet sich die Region 2, in der die Porengröße zum Rand hin abnimmt, bis sie die native Porengröße erreicht hat (vgl. Abbildung 4.69 (a)). In der Lichtmikroskop-Aufnahme (Abbildung 4.76 (c)) sind die Messpositionen dargestellt. Es sind sieben Banden in den Raman-Spektren zu erkennen, die den Streck-, Deformations- und Ringschwingungen von N719 zugeordnet werden können. Die genaue Zuordnung ist in Tabelle 4.29 angegeben.

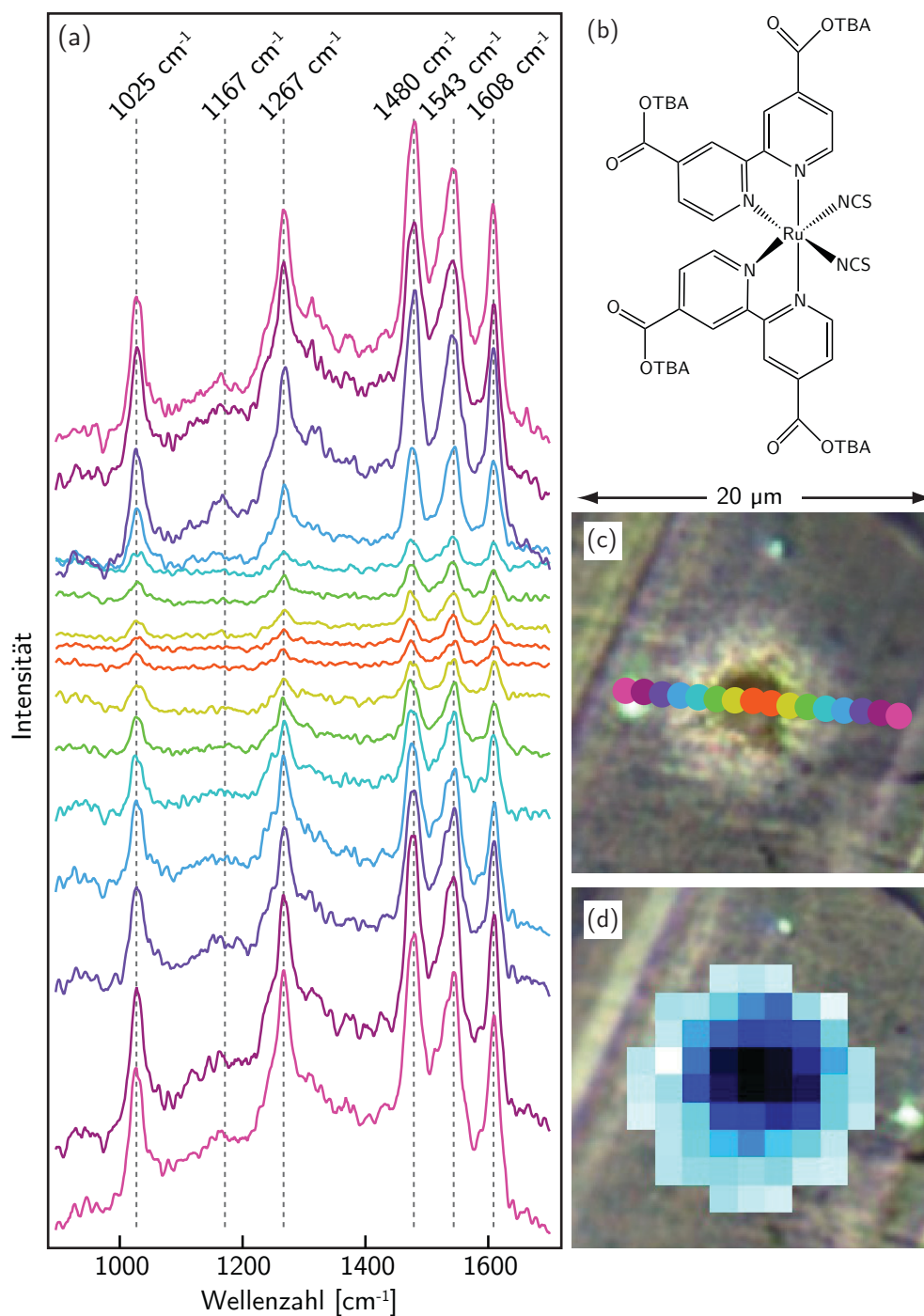


Abbildung 4.76: Raman-Spektren, die mit einer Schrittweite von 1 μm vom linken bis zum rechten Rand aufgenommen wurden (von unten nach oben dargestellt) (a). Strukturformel von N719 (b). Lichtmikroskop-Aufnahme mit Punkten zur Veranschaulichung der Messpositionen (c). Die Farben der Kreise entsprechen denen der farbig gekennzeichneten Spektren. Raman-Map bei der Bande bei 1477 cm⁻¹ (d). Die verwendeten Parameter bei der Strukturierung waren: $\lambda = 532 \text{ nm}$, $P = 350 \text{ mW}$, $d_{1/e} = 2.1 \mu\text{m}$, $\tau = 100 \text{ ms}$ [378].

4.3 Strukturierung von nanoporösem Gold

Tabelle 4.29: Raman-Banden von N719 sowie deren Zuordnung. In Klammern ist der Literaturwert angegeben [379]. ν = Streck- und δ = Deformationsschwingungen.

Wellenzahl [cm^{-1}]	Zuordnung [379]
1028 (1030)	Ringschwingung
1167 (1166)	$\delta(\text{CCH})$ in der Ebene
1267 (1270)	$\nu(\text{C}=\text{N})$ (Bipyridin Ring)
1477 (1478)	$\nu(\text{C}=\text{N})$ (Bipyridin Ring)
1543 (1545)	$\nu(\text{C}=\text{N})$ (Bipyridin Ring)
1610 (1612)	$\nu(\text{C}=\text{N})$ (Bipyridin Ring)

Die Intensität der Raman-Banden ist in der Mitte des Punktes am niedrigsten und nimmt zum Rand hin zu. Eine vollständige Raman-Map, mit einem Messabstand von $0.6\mu\text{m}$ der gleichen Punktstruktur, ist in Abbildung 4.76 (d) dargestellt. Für die Map wurde die Bande bei 1477cm^{-1} gewählt. Auch hier ist deutlich zu erkennen, dass die Intensität in der Mitte am niedrigsten ist (dunkler Bereich). In der Mitte (Region 1) ist kein nanoporöses Gold mehr vorhanden, daher wird hier das Raman-Signal nur wenig bzw. nicht verstärkt.

Die Laserbearbeitung bietet eine einfache Methode, um poröse Strukturgradienten auf einer Probe herzustellen. So können beispielsweise größenabhängige Effekte, wie Verstärkungseffekte bei der Raman-Spektroskopie, auf einer Probe untersucht werden. Dadurch wird im Vergleich zu Messungen auf verschiedenen Proben mit unterschiedlicher Porengröße eine hohe Reproduzierbarkeit und Genauigkeit ermöglicht. Die hier gezeigten Spektren zeigen eine starke Größenabhängigkeit der Raman-Signale. Die höchsten Intensitäten werden bei kleinen Porengrößen beobachtet, so wie es Qian et al. publiziert haben [180].

4.3.5 Zusammenfassung

In diesem Teil der Arbeit wurde die (photo-)thermische Bearbeitung von nanoporösem Gold vorgestellt. Durch Erwärmen lässt sich die Größe der Poren bzw. Goldstege verändern. Anhand von in situ-Messungen im Rasterelektronenmikroskop konnte die Veränderung einer Porenstruktur bei verschiedenen Temperaturen direkt verglichen werden. Es wurde gezeigt, dass sich die Morphologie beim Erwärmen kaum ändert, während die Größe der Poren und Stege deutlich zunimmt. Die Strukturen sind selbstähnlich.

Neben der thermischen Behandlung im REM wurde das nanoporöse Gold auch photothermisch mit dem Laser bearbeitet. Anhand der Analyse von Punktmustern konnte gezeigt werden, dass je nach Laserparametern zwei Prozesse ablaufen. Bei niedrigen Leistungen ist nur ein Bereich (Region 2) vorhanden. Die Poren sind in diesen Bereichen größer als in der nativen Probe. Sie sind in der Mitte am größten und die Größe nimmt zum Rand hin ab. Diese Größenänderung lässt sich durch einen Sinterprozess beschreiben. Oberhalb einer Laserleistung von 250 mW werden in der Mitte des Laserspots Temperaturen erreicht, die über der Schmelztemperatur des Goldes liegen. In diesen Bereichen (Region 1) schmilzt das Gold und es bilden sich große Poren.

Anhand eines einfachen mathematischen Modells konnte ein Temperaturprofil an der Oberfläche berechnet werden. Bei einer Leistung von 250 mW wird demnach im Zentrum des Laserspots eine Maximaltemperatur von 1881 K erreicht, die deutlich über der Schmelztemperatur des Goldes von 1337 K liegt. Neben dem Temperaturprofil konnten auch die Porengrößen und daraus die Durchmesser der Punktstrukturen berechnet werden.

Als mögliche Anwendung für strukturiertes, nanoporöses Gold in der Forschung wurde der Einsatz als SERS-Substrat vorgestellt. Dazu wurde das Gold mit dem Farbstoff N719 getränkt und das Substrat mittels orts aufgelöster Raman-Spektroskopie untersucht. Es konnte ein Zusammenhang zwischen Porengröße und Raman-Intensität gezeigt werden. Je größer die Poren und Goldstege, desto niedriger ist die Raman-Intensität.

5 Zusammenfassung

Nanoporöse Materialien aus Titandioxid und Gold sind für viele Anwendungen, wie beispielsweise Photovoltaik, Katalyse oder Spektroskopie, von Interesse. Für diese Anwendungen ist die große Oberfläche der nanoporösen Materialien relevant. Aufgrund der hohen Anzahl von Oberflächenatomen im Vergleich zu inneren Atomen haben sie beispielsweise eine große Anzahl von katalytisch aktiven Zentren. Nanoporöse Materialien lassen sich auf verschiedenen Wegen herstellen. So können sie z. B. aus verschiedenen Legierungen durch Entlegieren oder aus Nanopartikeln aufgebaut werden. Nanopartikel können großtechnisch hergestellt werden. Allerdings ist der Einsatz von Nanopartikelpulvern für viele Anwendungen nur begrenzt sinnvoll, da die Partikel untereinander einen schlechten elektrischen Kontakt haben. Aus Nanopartikeln lassen sich jedoch durch Sintern feste, nanoporöse Strukturen aufbauen. Solche Strukturen weisen neben einem verbesserten elektrischen Kontakt der Partikel, auch eine höhere mechanische Stabilität auf. Unabhängig von der Art der Herstellung können nanoporöse Materialien durch Anpassung der Porenstruktur für verschiedene Anwendungen optimiert werden.

Ein mögliches Verfahren zur Herstellung und Modifikation nanoporöser Schichten wurde in der vorliegenden Arbeit am Beispiel von TiO_2 - bzw. hybriden TiO_2/Au -Nanopartikelschichten vorgestellt. Mithilfe eines hochfokussierten Laserstrahls können die Nanopartikel lokal bearbeitet werden, da die Partikel das Laserlicht absorbieren und sich dadurch erwärmen. Dieser photothermische Prozess führt zu einem Versintern der Partikel und damit zum Aufbau poröser Strukturen. Darüber hinaus wurde auch die Optimierung der Porenstruktur mit einem Laserverfahren für die Anwendung von TiO_2 - und TiO_2/Au -Schichten als Anode in Farbstoffsolarzellen bzw. von nanoporösem Gold als Substrat für die Raman-Spektroskopie gezeigt.

Zusammenfassung

TiO₂-Nanopartikelschichten lassen sich aufgrund der geringen Lichtabsorption im sichtbaren Bereich nur mit einem UV-Laser ($\lambda=355\text{ nm}$) bearbeiten. In Abhängigkeit von den Laserparametern, wie der Laserleistung und der lokalen Kontaktzeit, konnte ein Partikelwachstum bis hin zum vollständigen Verschmelzen beobachtet werden. Mit zunehmender Laserleistung nimmt dabei die Schichtdicke, die Porosität und somit auch die spezifische Oberfläche ab. Auch konnte bei Leistungen oberhalb von 35 mW die Bildung einer feinen, fraktalen Netzstruktur beobachtet werden, deren Länge mit steigender Laserleistung ansteigt. Sie besteht wahrscheinlich aus einer Mischung von SiO₂ und TiO₂. Es ist denkbar, dass das SiO₂ aus dem Glassubstrat durch die Temperaturen, die bei der Laserbearbeitung herrschen, an die Oberfläche diffundiert und dort erstarrt. Neben der Morphologie und der chemischen Zusammensetzung ändern sich auch die optischen Eigenschaften der Schichten. So nimmt die Transmission mit zunehmender Laserleistung ab und die Reflexion ist stark wellenlängenabhängig. Zusätzlich induziert der Temperaturanstieg in der TiO₂-Nanopartikelschicht eine Umwandlung von Anatas zu Rutil. Diese Umwandlung ist lokal auf den belichteten Bereich begrenzt und ebenfalls von den Laserparametern bei der Bearbeitung abhängig. Hohe Laserleistungen bzw. lange lokale Kontaktzeiten führen zu einer stärkeren Umwandlung.

Neben TiO₂-Nanopartikelschichten wurde auch die Laserbearbeitung hybrider TiO₂/Au-Nanopartikelschichten untersucht. Die Zugabe von 1 Gew.% Gold verspricht aufgrund der Plasmonenresonanz des Goldes eine verbesserte Absorption des Lichts im sichtbaren Bereich. Es konnte gezeigt werden, dass durch das Gold die Absorption sowohl im UV- als auch im Vis-Bereich erhöht wird. Dadurch ist nicht nur die Bearbeitung mit einem UV-Laser, wie bei den TiO₂-Nanopartikelschichten, sondern auch mit einem Vis-Laser ($\lambda=532\text{ nm}$) möglich. Es wurde demonstriert, dass bei der Laserbearbeitung der hybriden TiO₂/Au-Schicht bei gleichen Laserparametern höhere Modifikationsgrade im Vergleich zur TiO₂-Schicht möglich sind. Neben der Morphologie-Änderung wurde bei beiden Laserwellenlängen auf der hybriden TiO₂/Au-Schicht eine Umwandlung von Anatas zu Rutil auf den belichteten Bereichen festgestellt. Die Umwandlung nimmt mit steigender Laserleistung und lokaler Kontaktzeit zu. Sie ist bei Verwendung des UV-Lasers stärker ausgeprägt.

Die Bearbeitung der Nanopartikelschichten ist somit nicht nur von der Laserleistung und der lokalen Kontaktzeit abhängig, sondern auch von der verwendeten Laserwellenlänge. Signifikante Unterschiede zwischen Bereichen, die mit dem UV- bzw. Vis-Laser bearbeitet worden waren, wurden im Gold-XPS-Spektrum festgestellt. Bei der Bearbeitung mit dem Vis-Laser nimmt die Intensität des Gold 4f-Signals ab, bis die Peaks vollständig verschwinden. Im Gegensatz dazu wurden bei der Strukturierung mit dem UV-Laser mehrere Effekte beobachtet. Zum einen nimmt die Intensität des 4f-Signals bis zu einer Laserleistung von 30 mW zu und darüber wieder ab. Zum anderen ist eine Verbreiterung der Peaks mit steigender Laserleistung erkennbar, die sich auf die Bildung von oxidierten Gold-Spezies (Au^+) zurückführen lässt. Mit zunehmender Laserleistung nimmt der Anteil von Au^+ zu, der Anteil von Au ab. Somit lässt sich durch die Laserbearbeitung mit dem UV-Laser das Gold oxidieren, mit dem Vis-Laser im betrachteten Parameterbereich jedoch nicht.

Die Unterschiede bei der jeweils eingesetzten Wellenlänge deuten auf verschiedene Mechanismen hin. Bei Titandioxid wird das UV-Licht fast ausschließlich in den Nanopartikeln und nur wenig im Glassubstrat absorbiert. Dadurch werden die Nanopartikel direkt erwärmt und versintern bzw. schmelzen. Licht im sichtbaren Bereich wird in den TiO_2 -Nanopartikeln nur sehr schwach absorbiert. Die verwendeten Laserleistungen reichen hier nicht aus, um die Nanopartikel ausreichend zu erwärmen und so den Sinterprozess zu initiieren. Durch den Zusatz von Gold wird das sichtbare Licht in den Gold-Nanopartikeln absorbiert, die sich dadurch erwärmen. Bei hohen Laserleistungen kann es dabei zum Verdampfen des Goldes kommen. Durch Wärmediffusion wird das Titandioxid indirekt aufgeheizt, da die thermische Diffusionslänge deutlich größer ist als die Durchmesser der verwendeten Nanopartikel. Das UV-Licht wird sowohl in den TiO_2 - als auch in den Gold-Nanopartikeln absorbiert. Die Absorption der hybriden TiO_2/Au -Schicht ist somit höher als die der TiO_2 -Schicht. Das Titandioxid wird so direkt durch Absorption des Lichtes und indirekt über die Gold-Nanopartikel erhitzt. Dadurch werden die durch die Laserbearbeitung erzeugten Strukturen der hybriden TiO_2/Au -Schicht bei gleichen Laserparametern deutlich größer als in der TiO_2 -Schicht. Auch die Umwandlung von Anatas zu Rutil findet in der hybriden TiO_2/Au -Schicht schon bei niedrigeren Leistungen statt.

Zusammenfassung

Neben einem photothermischen Prozess ist auch ein photochemischer Prozess bei der Laserbearbeitung denkbar. Es wurde beobachtet, dass sich Bereiche, die mit hohen Laserleistungen bearbeitet wurden, optisch dunkel färbten bzw. die Transmission dieser Bereiche deutlich abnahm. Die Abnahme der Transmission könnte sich laut Literatur aus der Bildung von Sauerstofffehlstellen, Defekten oder Ti_2O_3 bei der Laserbearbeitung ergeben [93-95]. Dies könnte durch die photokatalytischen Eigenschaften von Titandioxid photochemisch initiiert werden. Allerdings konnten weder Sauerstofffehlstellen, Defekte oder Ti_2O_3 in dieser Arbeit nachgewiesen werden. Auch die bereits erwähnte Oxidation der Gold-Spezies bei Verwendung des UV-Lasers gibt einen Hinweis auf einen photochemischen Prozess. Sie kann ebenfalls durch die photokatalytischen Eigenschaften von Titandioxid erklärt werden, da durch den photokatalytischen Prozess Hydroxyl-Radikale an der Oberfläche gebildet werden können, die in der Lage sind, das Gold zu oxidieren. Eine weitere Erklärung für die stattfindende Oxidation können Interbandübergänge im Gold sein, die im Wellenlängenbereich unter 520nm auftreten [338-340]. Durch diese Übergänge werden Elektronen in das Leitungsband angeregt und können so beispielsweise auf das Titandioxid übertragen werden. Die Interbandübergänge bzw. die photokatalytische Bildung von Hydroxyl-Radikalen sind bei der Wellenlänge des Vis-Lasers (532nm) unwahrscheinlich, da diese erst bei deutlich niedrigeren Wellenlängen stattfinden sollten. Daher reicht die Energie des Vis-Lasers nicht aus, um das Gold zu oxidieren.

In dieser Arbeit konnte nicht nur anhand von TiO_2 - und TiO_2/Au -Nanopartikeln sondern auch anhand von nanoporösem Gold gezeigt werden, dass die Porenstruktur von nanoporösen Materialien durch Laserbearbeitung lokal verändert werden kann. Das nanoporöse Gold wurde dazu photothermisch mit dem Vis-Laser bearbeitet. Eine Analyse von Punktstrukturen lässt vermuten, dass bei der Laserbearbeitung mit hohen Leistungen zwei Prozesse ablaufen: Im Zentrum des Laserspots schmilzt das Gold, während es im äußeren Bereich versintert. Bei niedrigen Leistungen ist nur ein Sintern zu beobachten. Durch das Sintern nimmt die Porengröße zu. Es entsteht dabei eine Porengrößenverteilung von kleinen Poren am Rand bis zu großen Poren in der Mitte des Laserspots. Anhand eines einfachen mathematischen Modells wurde dieser Prozess simuliert.

Durch die lokale Anpassung der Porenstruktur können nanoporöse Materialien für verschiedene Anwendungen optimiert werden. In der vorliegenden Arbeit wurde der Einsatz solcher modifizierten, nanoporösen Gold-Substrate für die oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie demonstriert. Dazu wurde das Gold mit dem Farbstoff N719 getränkt, der mittels orts aufgelöster Raman-Spektroskopie untersucht wurde. Es konnte ein Zusammenhang zwischen Porengröße und Intensität gezeigt werden. Je kleiner die Poren bzw. Goldstege sind, desto höher ist die Raman-Intensität. Im Gegensatz zum klassischen Tempern im Ofen bietet die Laserbearbeitung eine einfache Möglichkeit zur Herstellung poröser Gradienten. So ist es möglich auf einer Probe den Einfluss der Porengröße zu untersuchen, was eine hohe Reproduzierbarkeit und Genauigkeit ermöglicht. Auch für lokal bearbeitete, nanoporöse TiO_2 - und TiO_2/Au -Nanopartikelschichten wurden Anwendungsmöglichkeiten gezeigt. Es wurden Farbstoffsolarzellen mit lasergesinterten Anoden hergestellt. Hierbei wurde festgestellt, dass eine alleinige Laserbearbeitung in dem betrachteten Laserparameterbereich nicht ausreicht, um die Nanopartikel ausreichend zu versintern. Allerdings führte die Kombination aus Vorsintern im Ofen mit anschließender Laserbearbeitung bei bestimmten Parametern zu einer verbesserten Effizienz. Durch die lokale Laserbearbeitung können die Nanopartikel in definierten Bereichen stärker versintert werden, so dass größere Strukturen entstehen. Diese können als Streuzentren wirken, da das Licht an ihnen stärker gestreut wird. So muss es einen größeren Weg in der Schicht zurück legen, was die Anzahl der Ladungsträger, die in der Schicht generiert wird, erhöhen kann. Dies führt zu einer Verbesserung der Effizienz. Neben photovoltaischen und spektroskopischen Anwendungen ist auch der Einsatz von lokal strukturierten, nanoporösen Materialien in katalytischen Anwendungen denkbar. Der Aufbau dreidimensionaler, hierarchischer Strukturen könnte beispielsweise den Zu- und Abfluss von Reaktanten innerhalb eines Katalysators verbessern und so die katalytische Aktivität steigern.

Neben der Morphologie kann durch die Laserbearbeitung auch die chemische Struktur von nanoporösen Materialien verändert werden. Am Beispiel von TiO_2 -Nanopartikelschichten konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, eine Umwandlung von Anatas zu Rutil mit dem Laser zu induzieren. Anatas und Rutil zeigen unterschiedliche photokatalytische Aktivitäten.

Zusammenfassung

Auch wenn Anatas aufgrund der größeren Bandlücke als Photokatalysator besser geeignet ist als Rutil, ergeben Mischungen aus beiden die besten photokatalytischen Aktivitäten [5]. Durch die Laserbearbeitung lässt sich das Verhältnis von Rutil zu Anatas anpassen, so dass die photokatalytische Aktivität optimiert und somit die Leistung eines Katalysators erhöht werden kann. Durch die Verwendung hybrider Nanopartikelschichten ist der Aufbau poröser Strukturen aus verschiedenen Materialien möglich. In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass Farbstoffsolarzellen mit hybriden TiO_2/Au -Anoden durch die erhöhte Absorption und Streuung eine höhere Effizienz aufweisen als Anoden mit TiO_2 -Nanopartikeln. Die Effizienz kann durch die Laserbearbeitung weiter gesteigert werden. Dabei wurde neben der Morphologieänderung auch eine Oxidation der Gold-Nanopartikel beobachtet. Durch Gold bzw. Au^+ -Ionen kann die photokatalytische und photovoltaische Leistung von TiO_2 -Nanopartikeln verbessert werden [336, 341-346]. Aufgrund der Kombination des Halbleiters Titandioxid mit dem Metall Gold bildet sich an der Grenzfläche eine Schottky-Barriere aus. Diese Potential-Hürde kann nur von angeregten Elektronen, die durch Absorption von Licht in den Gold-Nanopartikeln entstehen können, passiert werden. Die angeregten Elektronen können somit in das Leitungsband des Titandioxids übertragen werden [346]. Dadurch lässt sich die Elektronenausbeute erhöhen und besonders im sichtbaren Bereich die photokatalytische und photovoltaische Leistung steigern.

Eine weitere interessante Möglichkeit die chemische Struktur zu modifizieren zeigt sich bei der Laserbearbeitung mit hohen Laserleistungen. Hierbei wurde nicht nur das Versintern der Nanopartikel, sondern je nach verwendeten Laserparametern auch die Bildung einer porösen Struktur aus einer TiO_2 - und SiO_2 -Mischung beobachtet. Das Verhältnis von TiO_2 und SiO_2 kann mithilfe der Laserparameter angepasst werden. Nanoporöse Mischungen aus TiO_2 und SiO_2 zeigen ebenfalls eine erhöhte photokatalytische Aktivität [318-320]. Da die einzige mögliche Quelle für SiO_2 das Glassubstrat darstellt, sollte es also möglich sein, poröse, hybride Strukturen nicht nur durch die Kombination verschiedener Nanopartikelmaterialien, sondern auch durch die Kombination von Nanopartikeln mit verschiedenen Substraten herzustellen. Denkbar wären neben der Verwendung unterschiedlicher Substrate auch eine Beschichtung des

Trägersubstrats vor dem Aufbringen der Nanopartikelschicht, so dass eine variable Dotierung der nanoporösen Schicht durch die Laserbearbeitung ermöglicht werden kann.

In dieser Arbeit konnte erfolgreich gezeigt werden, dass es mithilfe der Laserbearbeitung möglich ist, nanoporöse Strukturen aufzubauen, zu modifizieren und so für verschiedene Anwendungen zu optimieren. Die vorgestellten Ergebnisse verdeutlichen den vielseitigen Einsatz dieser strukturierten, nanoporösen TiO_2 - und Gold-Materialien. Somit bietet die Bearbeitung von nanoporösen Materialien mit Laserverfahren sehr vielversprechende Perspektiven für verschiedene Anwendungen, wie beispielsweise Photovoltaik, Katalyse oder Spektroskopie.

6 Anhang

6.1 Publikationsliste

Folgende Beiträge in referierten Fachmagazinen entstanden im Rahmen dieser Arbeit:

1. L. Schade, S. Franzka, S. Hardt, H. Wiggers & N. Hartmann, *Sintering of thin titanium dioxide nanoparticle films via photothermal processing with ultraviolet continuous-wave lasers*, Appl. Surf. Sci. 278 **(2013)** 336-340.
2. L. Schade, S. Franzka, M. Mathieu, M. M. Biener, J. Biener & N. Hartmann, *Photothermal laser microsintering of nanoporous gold*, Langmuir 30 **(2014)** 7190-7197.
3. L. Schade, S. Franzka, K. Dzialkowski, S. Hardt, H. Wiggers, S. Reichenberger, P. Wagner & N. Hartmann, *Resonant photothermal laser processing of hybrid gold/titania nanoparticle films*, Appl. Surf. Sci. **(2014)** 48-52.
4. L. Schade, S. Franzka, M. Biener, J. Biener & N. Hartmann, *Surface-enhanced Raman spectroscopy on laser-engineered ruthenium dye-functionalized nanoporous gold*, Appl. Surf. Sci. **(2015)**, *in press*.
5. L. Schade, S. Franzka, M. Thomas, U. Hagemann, und N. Hartmann, *Resonant laser processing of nanoparticulate Au/TiO₂ films on glass supports: Photothermal modification of a photocatalytic nanomaterial*, Surf. Sci., *submitted*.

6.2 Vorträge und Poster

Folgende Beiträge zu wissenschaftlichen Konferenzen entstanden im Rahmen dieser Arbeit:

Präsentationen:

1. DPG Frühjahrstagung, Dresden, Deutschland, 13.-18.03.2011
Photothermal Laser Micro- and Nanoprocessing of Mesoporous Gold
2. 112th Bunsentagung (*Annual German Conference on Physical Chemistry*), Karlsruhe, Deutschland, 09.-11.05.2013,
Photothermal Laser Processing of Titania Nanoparticle Films

Poster:

1. 3rd IRUN Symposium on Nanotechnology, Barcelona, Spanien, 14.-15.10.2010,
Photothermal Laser Micro- and Nanoprocessing of Mesoporous Gold
2. 4rd IRUN Symposium on Nanotechnology, Nijmegen, Niederlande, 27.-28.10.2011,
Photothermal Laser Micro- and Nanoprocessing of Mesoporous Gold
3. MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston, USA, 28.11.-2.12.2011
Photothermal Laser Processing of TiO₂ Nanoparticle Films
4. EMRS Spring Meeting, Strasbourg, Frankreich, 14.-18.5.2012,
Photothermal Laser Processing of TiO₂ Nanoparticle Films
5. pre-ACS symposium on the Energy Frontier: Controlling Matter at the Nanoscale, Philadelphia, USA, 17.-18.08.2012,
Photothermal laser sintering of titanium dioxide nanoparticle films for photovoltaic applications
6. CFN Summer School on Nano-Energy, Bad Herrenalb, Deutschland, 14.-17.09.2012,
Photothermal laser sintering of titanium dioxide nanoparticle films for photovoltaic applications
7. EMRS Spring Meeting, Lille, Frankreich, 26.-30.05.2014,
Photothermal Laser Processing of Hybrid Gold/Titania Nanoparticle Films

6.3 Verwendete Abkürzungen und Symbole

Abkürzungen

AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i> (Rasterkraftmikroskopie)
AOM	akustooptischer Modulator
AOTF	<i>Acousto-Optical Tunable Filter</i>
cw	<i>continous wave</i> (Dauerstrich)
CENIDE	<i>Center for Nanointegration Duisburg-Essen</i>
DIC	<i>Differential Interference Contrast</i> (Differentialinterferenzkontrast)
DPSSL	<i>Diode Pumped Solid State Laser</i> (Dioden-gepumpter Festkörperlaser)
DSSC	<i>Dye-Sensitized Solar Cell</i> (Farbstoffsolarzellen)
EDX	<i>Energy Dispersive X-ray spectroscopy</i> (energiedispersive Röntgenspektroskopie)
EELS	<i>Electron Energy Loss Spectroscopy</i> (Elektronenenergieverlustspektroskopie)
FFT	<i>Fast Fourier Transformation</i> (schnelle Fourier-Transformation)
FIB	<i>Focused Ion Beam</i> (Ionenfeinstrahlanlage)
FTO	<i>Fluorine doped Tin Oxide</i> (Fluor dotiertes Zinnoxid)
FWHM	<i>Full width at Half Maximum</i> (Halbwertsbreite)
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> (höchste besetzte Orbitale eines Moleküls)
ICAN	<i>Interdisciplinary Center for Analytics on the Nanoscale</i>
ICDD	<i>International Centre for Diffraction Data</i>
IGV	Institut für Gasverbrennung
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LB	Leitungsband
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> (niedrigst besetzte Orbitale eines Moleküls)
MEA	Multielektrodenarrays
MPP	<i>Maximum Power Point</i> (Punkt der maximalen Leistung)

Anhang

np	nanoporös
NP	Nanopartikel
Nd-YAG	Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat
Nd-YVO ₄	Neodym-dotierter Yttrium-Vanadat-Kristall
NIR	nahes Infrarot
N719	Ruthenizer 535- bisTBA (Farbstoff)
OPSL	<i>Optically Pumped Semiconductor Laser</i> (optisch gepumpter Halbleiterlaser)
<i>p.a.</i>	<i>pro analysis</i>
PFTE	Polytetrafluoroethylen
PEG	Polyethylenglycol
REM	Rasterelektronenmikroskop/Rasterelektronenmikroskopie
SED	Sekundärelektronendetektor
SERS	<i>Surface Enhanced Raman Spectroscopy</i> (oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie)
STEM	<i>Scanning Transmission Electron Microscope</i> (Rastertransmissionselektronenmikroskop)
SLS	selektives Lasersintern
TCO	<i>Transparent Conducting Oxide</i> (Transparente, elektrisch leitfähige Oxide)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop/Transmissionselektronenmikroskopie
ToF-SIMS	<i>Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry</i> (Flugzeitsekundärionenmassenspektrometrie)
TTIP	Titantetraisopropoxid
UV	Ultraviolett
VB	Valenzband
Vis	sichtbares Licht
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> (Röntgenphotoelektronenspektroskopie)
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i> (Röntgenpulverdiffraktometrie)
0D	Nulldimensional

6.3 Verwendete Abkürzungen und Symbole

1D	Eindimensional
2D	Zweidimensional
3D	Dreidimensional

Symbole

a	Gitterkonstante
A	Anatas
A	Absorption
A_{NP}	Oberfläche eines nativen Nanopartikels
A_S	Fläche der Solarzelle
c	Lichtgeschwindigkeit
c	Gitterkonstante
c_P	Wärmekapazität bei konstantem Druck
c_{fit}	Fit-Parameter
D	Diffusionskoeffizient
d	Auflösung eines Lichtmikroskops
d	Abstand
D_0	präexponentieller Faktor
d_0	Porengröße des nativen, nanoporösen Goldes
$d_{1/e}$	Laserspotdurchmesser im Fokus (bei $1/e$)
d_{1/e^2}	Laserspotdurchmesser im Fokus (bei $1/e^2$)
d_{ap}	apikale Bindungslänge
$d_{äq}$	äquatoriale Bindungslänge
d_{Linie}	Linienabstand
D_T	thermische Diffusivität
E_A	Aktivierungsenergie
E_B	Bindungsenergien

Anhang

E_g	Bandlücke
E_{kin}	kinetische Energie
FF	Füllfaktor
f	Kompaktierungsfaktor
f	Brennweite einer Linse/Objektiv
h	Höhe der Schicht
\hbar	Planck'sches Wirkungsquantum
I	Intensität
I_{Licht}	Intensität des Lichts
I_{MPP}	Spannung am <i>Maximum Power Point</i>
I_{max}	maximale Intensität
I_{sc}	<i>Short Circuit Voltage</i> (Kurzschlussstrom)
I_0	Modifizierte Besselfunktion 0. Ordnung
k	Boltzmann-Konstante
I_α	Eindringtiefe
I_{Linie}	Linienlänge
l_T	thermische Diffusionslänge
m_{np}	Masse Nanopartikel
n	Anzahl der Dimensionen
n	Beugungsordnung
NA	Numerische Apertur
P	Laserleistung
P_0	Maximale Laseraustrittsleistung
P_{Licht}	einfallende Lichtleistung
P_{MPP}	Leistung am <i>Maximum Power Point</i>
R	Rutil
R	Reflektivität
r	Radius bzw. radialer Abstand

6.3 Verwendete Abkürzungen und Symbole

r^2	mittlere quadratische Verschiebung
S_m	spezifische Oberfläche
T	Transmission
t	Zeit
T_0	Grundtemperatur des Substrats
T_m	Schmelzpunkt
ΔT_{\max}	Maximaler Temperaturanstieg
T_r	stationäres Temperaturprofil in Abhängigkeit vom Abstand r
t	Zeit
U_{MPP}	Strom am <i>Maximum Power Point</i>
U_{OC}	<i>Open Circuit Voltage</i> (Leerlaufspannung)
V_{Au}	Volumen der Goldstege
V_{np}	Volumen eines Nanopartikels
V_p	Porenvolumen
V_s	Probenvolumen
α	Absorptionskoeffizient
α_{ap}	apikaler Bindungswinkel
$\alpha_{\text{äq}}$	äquatorialer Bindungswinkel
η	Wirkungsgrad/Effizienz
κ	thermische Leitfähigkeit
κ_b	thermische Leitfähigkeit von Volumenmaterialien
κ_{np}	thermische Leitfähigkeit von porösen Materialien
λ	Wellenlänge
λ_{Ab}	Absorptionskante
λ_e	mittlere freie Weglänge
ρ	Dichte
v	Schreibgeschwindigkeit
ν	Frequenz

Anhang

τ	Pulslänge
τ_D	Zeit bis zum Erreichen des stationären Temperaturprofils
τ_l	lokale Belichtungszeit
ϕ	Porosität
Φ_B	Schottky-Barriere
Θ	Winkel

6.4 Tabellen

Tabelle 6.1: Schichtdicke, Kompaktierungsfaktor und Porosität von laserbearbeiteten TiO₂-Nanopartikelschichten in Abhängigkeit von der Laserleistung.

Laserleistung [mW]	Schichtdicke [nm]	Kompaktierungsfaktor	Porosität [%]
nativ	550	1	63
5	470	1.17	49
10	380	1.45	32
15	240	2.29	7
20	200	2.75	0

Tabelle 6.2: Anatas und Rutil Raman-Banden von TiO₂- und hybriden TiO₂/Au-Nanopartikeln.

Wellenzahl Anatas [cm ⁻¹]		Wellenzahl Rutil [cm ⁻¹]	
TiO ₂ -NP	TiO ₂ /Au-NP	TiO ₂ -NP	TiO ₂ /Au-NP
146	144	146	144
199	196	247	249
403	399	450	-
519	520	610	-
635	637		

Anhang

Tabelle 6.3: Schichtdicke, Kompaktierungsfaktor und Porosität von laserbearbeiteten TiO₂-Nanopartikelschichten in Abhängigkeit von der Laserleistung. UV-Laser (violett), Vis-Laser (weiß).

Laserleistung [mW]	Schichtdicke [nm]	Kompaktierungsfaktor	Porosität [%]
nativ	180	-	55
5	160	1.13	50
10	130	1.38	31
15	110	1.64	27
20	80	2	0
nativ	150	-	-
10	155	0.97	-
20	160	0.94	-
30	150	1	-
40	155	0.97	-
50	160	0.94	-

Tabelle 6.4: Bereiche mit höchster Reflexion der Blockstrukturen auf hybriden TiO₂/Au-Schichten, die mit dem UV-Laser bei verschiedenen Laserleistungen strukturiert wurden. Neben der Wellenlänge, bei der die Reflektivität ein Maximum erreicht, ist die Größe des Peaks in Klammern angegeben: sehr klein (kk), klein (k), mittel (m), groß (g) und sehr groß (gg).

Laser- leistung [mW]	Wellenlänge der maximalen Reflexion [nm]						
	violett (380-420)	blau (420-490)	grün (490-575)	gelb (575-585)	orange (585-650)	rot (650-750)	NIR (750-2500)
nativ	400 (m)	-	495 (m)	-	-	-	800 (g)
5	400 (kk)	-	-	-	605 (k)	-	900 (m)
10	400 (k)	485 (m)	-	-	-	-	790 (g)
15	400 (k)	470 (g)	-	-	-	740 (gg)	-
20	400 (g)	-	490 (g)	-	-	-	760 (gg)
25	400 (k)	460 (m)	-	-	-	700 (gg)	-
30	400 (k)	-	574 (m)	-	-	-	890 (g)
35	400 (k)	485 (m)	-	-	645 (m)	-	900 (g)
40	-	425 (kk)	530 (k)	-	-	730 (m)	-
45	-	-	-	570 (kk)	-	-	785 (k)

Anhang

Tabelle 6.5: Bereiche mit höchster Reflexion der Blockstrukturen auf hybriden TiO₂/Au-Schichten, die mit dem Vis-Laser bei verschiedenen Laserleistungen strukturiert wurden. Neben der Wellenlänge, bei der die Reflektivität ein Maximum erreicht, ist die Größe des Peaks in Klammern angegeben: sehr klein (kk), klein (k), mittel (m), groß (g) und sehr groß (gg).

Laser- leistung [mW]	Wellenlänge der maximalen Reflexion [nm]						
	violett (380-420)	blau (420-490)	grün (490-575)	gelb (575-585)	orange (585-650)	rot (650-750)	NIR (750-2500)
nativ	400 (m)	-	495 (m)	-	-	-	800 (g)
10	405 (m)	-	545 (m)	-	-	-	890 (g)
20	400 (kk)	-	-	-	630 (kk)	-	900 (m)
30	400 (k)	-	-	580 (k)	-	-	900 (g)
40	-	440 (kk)	-	-	630 (kk)	-	900 (kk)
50	400 (kk)	-	520 (kk)	-	-	-	-
60	-	-	-	-	-	-	-
70	-	-	-	-	-	-	-
80	-	-	-	-	-	-	-
90	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle 6.6: Wellenzahl der Raman-Banden von Anatas und Rutil von Blöcken, die mit dem UV- (Violett) und Vis- (grün) Laser strukturiert wurden, in Abhängigkeit von der Laserleistung. Die Literaturwerte für die entsprechenden Einkristalle nach [271] für Anatas und [272] für Rutil sind in Klammern angegeben.

Laser- leistung [mW]	Peak Position [cm ⁻¹]								
	Anatas					Rutil			
	E _g (144)	E _g (197)	B _{1g} (399)	A _{1g} , B _{1g} (519)	E _g (639)	B _{1g} (143)	com. (235)	E _g (447)	A _{1g} (612)
nativ	144	196	399	520	637				
5	144	197	396	515	637			445	
10						144		444	609
15						143	240	444	609
20						144	239	446	609
25						144	238	444	609
30						144	237	445	609
35						144	235	446	608
10	144	196	397	516	637				
20	144	197	399	518	636				
30	144	197	397	515	636	144	249	447	613
40	144	196	397	512	637	144	244	448	609
50	144	196	395	518	638	144	244	449	610
60	143	196	396	519	637	143	240	446	610
70									

6.5 Abbildungen

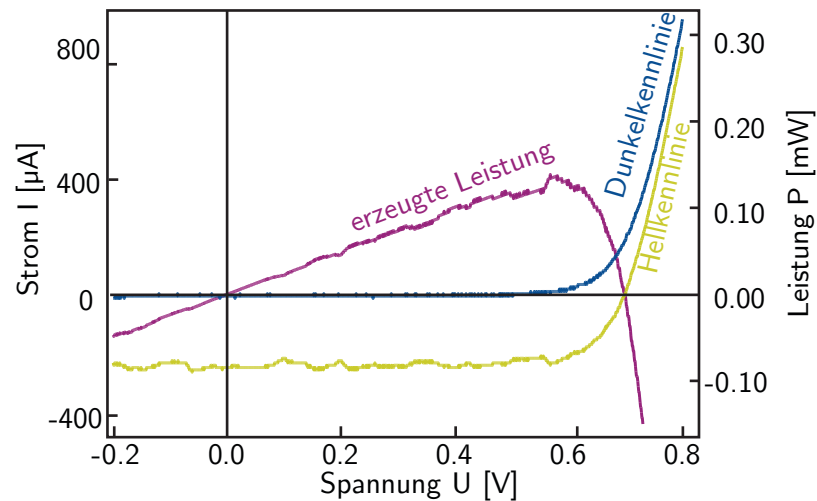


Abbildung 6.1: Strom-Spannungs-Kennlinie einer Farbstoffsolarzelle. Die Anode besteht aus TiO_2 -Nanopartikeln, die 20 min im Ofen bei 723 K gesintert wurden.

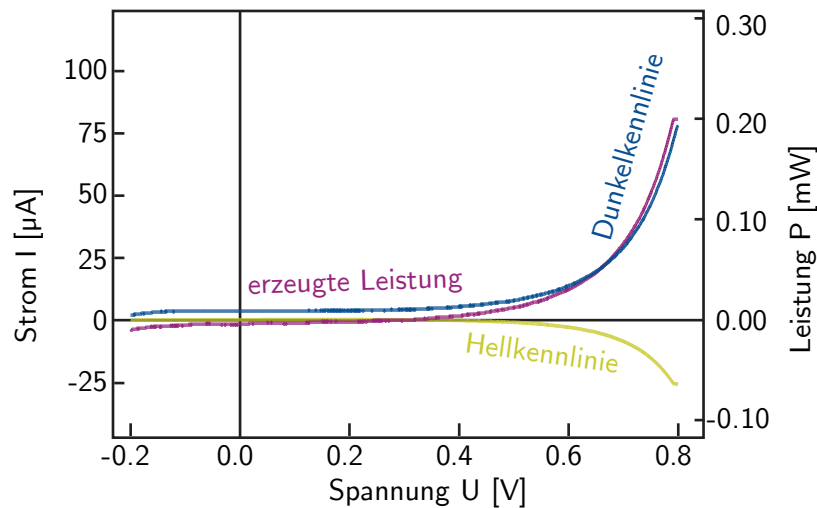


Abbildung 6.2: Strom-Spannungs-Kennlinie einer Farbstoffsolarzelle. Die Anode besteht aus TiO_2 -Nanopartikeln, die mit dem UV-Laser mit 10 mW strukturiert wurden. Die verwendeten Parameter bei der Strukturierung waren: $l_{Linien} = 8 \text{ mm}$, $d_{Linien} = 1 \mu m$, $d_{1/e} = 0.6 \mu m$, $v = 15 \text{ mm s}^{-1}$, $a = 150 \text{ mm s}^{-2}$, $P = 10 \text{ mW}$.

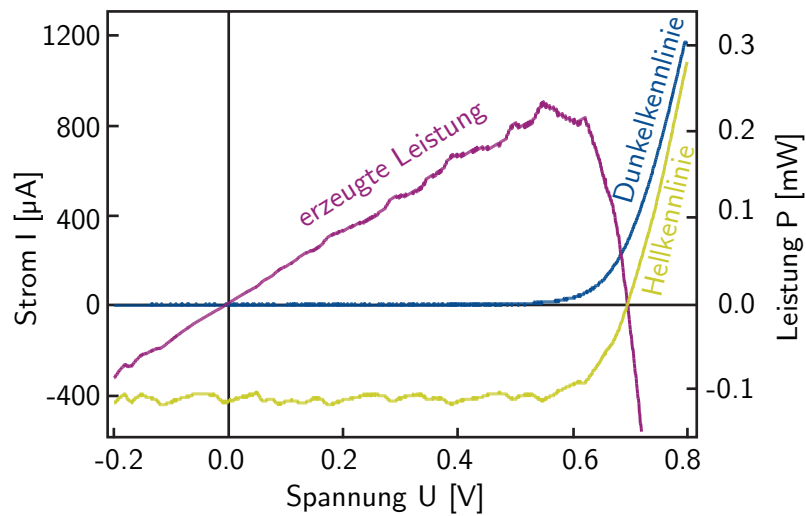


Abbildung 6.3: Strom-Spannungs-Kennlinie einer Farbstoffsolarzelle. Die Anode besteht aus TiO_2 -Nanopartikeln, die 20 min im Ofen bei 723 K vorgesintert und anschließend mit 10 mW strukturiert wurden. Die verwendeten Parameter bei der Strukturierung waren: $l_{Linien} = 8 \text{ mm}$, $d_{Linien} = 1 \mu m$, $d_{1/e} = 0,6 \mu m$, $v = 15 \text{ mm s}^{-1}$, $a = 150 \text{ mm s}^{-2}$, $P = 10 \text{ mW}$.

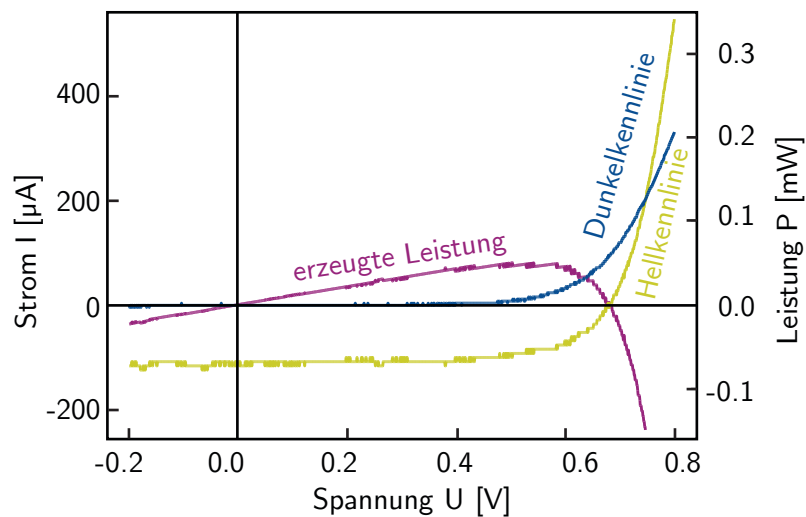


Abbildung 6.4: Strom-Spannungs-Kennlinie einer Farbstoffsolarzelle. Die Anode besteht aus TiO_2 -Nanopartikeln, die 20 min im Ofen bei 723 K vorgesintert und anschließend mit 10 mW strukturiert wurden. Die verwendeten Parameter bei der Strukturierung waren: $l_{Linien} = 8 \text{ mm}$, $d_{Linien} = 3 \mu m$, $d_{1/e} = 0,6 \mu m$, $v = 15 \text{ mm s}^{-1}$, $a = 150 \text{ mm s}^{-2}$, $P = 10 \text{ mW}$.

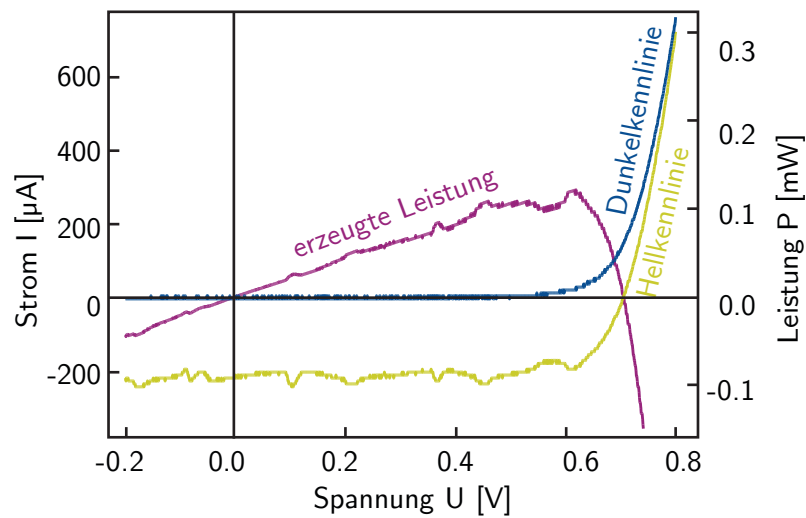


Abbildung 6.5: Strom-Spannungs-Kennlinie einer Farbstoffsolarzelle. Die Anode besteht aus TiO_2 -Nanopartikeln, die 20 min im Ofen bei 723 K vorgesintert und anschließend mit 10 mW strukturiert wurden. Die verwendeten Parameter bei der Strukturierung waren: $l_{\text{Linien}} = 8 \text{ mm}$, $d_{\text{Linien}} = 5 \mu\text{m}$, $d_{1/e} = 0,6 \mu\text{m}$, $v = 15 \text{ mm s}^{-1}$, $a = 150 \text{ mm s}^{-2}$, $P = 10 \text{ mW}$.

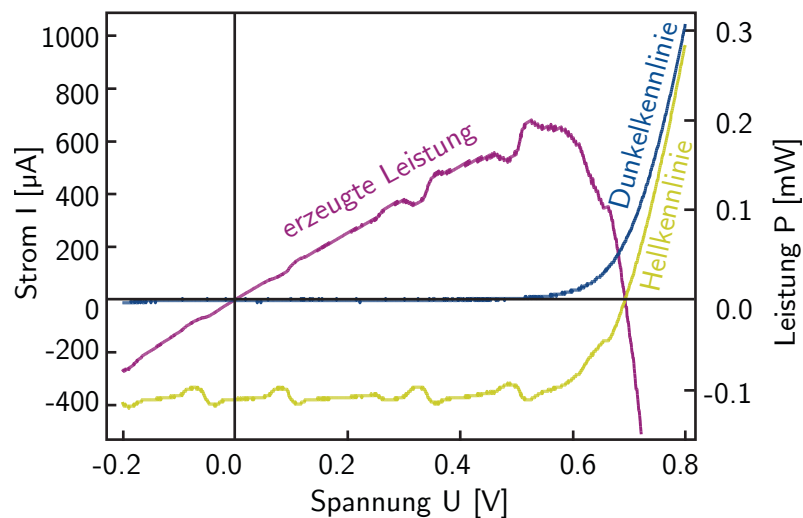


Abbildung 6.6: Strom-Spannungs-Kennlinie einer Farbstoffsolarzelle. Die Anode besteht aus hybriden TiO_2/Au -Nanopartikeln, die 20 min im Ofen bei 723 K gesintert wurden.

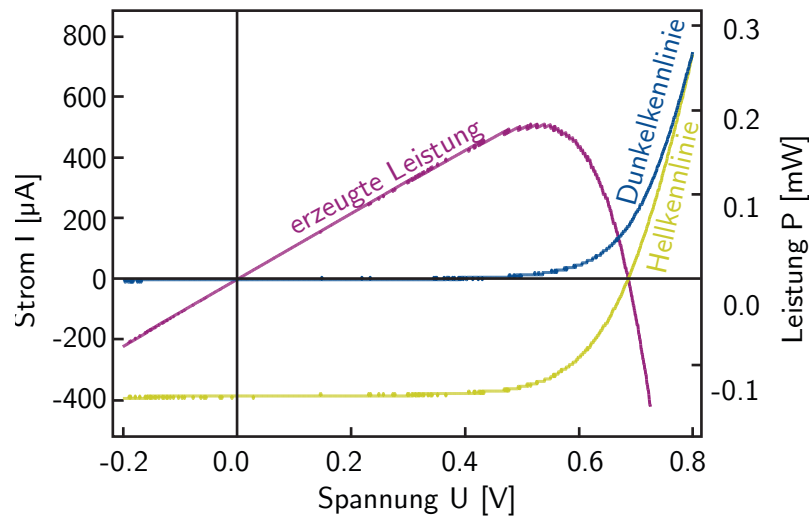


Abbildung 6.7: Strom-Spannungs-Kennlinie einer Farbstoffsolarzelle. Die Anode besteht aus hybriden TiO_2/Au -Nanopartikeln, die 20 min im Ofen bei 723 K vorgesintert und anschließend mit 10 mW strukturiert wurden. Die verwendeten Parameter bei der Strukturierung waren: $\lambda = 355 \text{ nm}$, $I_{\text{Linien}} = 8 \text{ mm}$, $d_{\text{Linien}} = 1 \mu\text{m}$, $d_{1/e} = 0,6 \mu\text{m}$, $v = 15 \text{ mm s}^{-1}$, $a = 150 \text{ mm s}^{-2}$, $P = 10 \text{ mW}$.

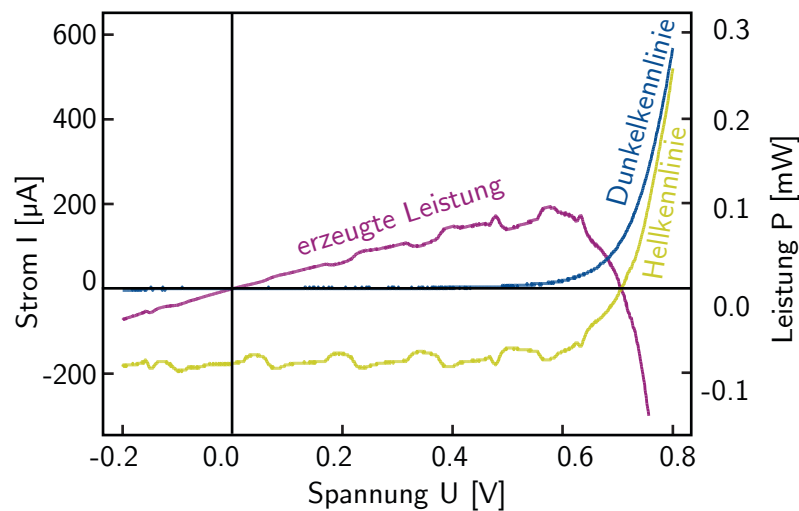


Abbildung 6.8: Strom-Spannungs-Kennlinie einer Farbstoffsolarzelle. Die Anode besteht aus hybriden TiO_2/Au -Nanopartikeln, die 20 min im Ofen bei 723 K vorgesintert und anschließend mit 10 mW strukturiert wurden. Die verwendeten Parameter bei der Strukturierung waren: $\lambda = 355 \text{ nm}$, $I_{\text{Linien}} = 8 \text{ mm}$, $d_{\text{Linien}} = 3 \mu\text{m}$, $d_{1/e} = 0,6 \mu\text{m}$, $v = 15 \text{ mm s}^{-1}$, $a = 150 \text{ mm s}^{-2}$, $P = 10 \text{ mW}$.

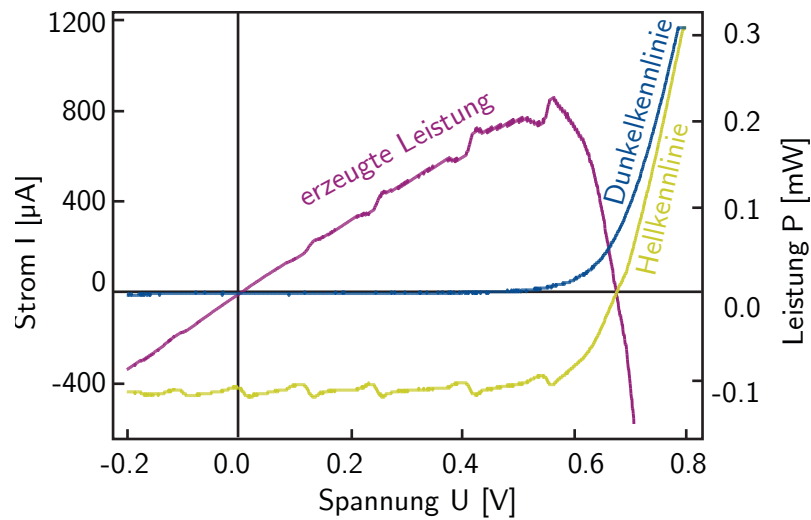


Abbildung 6.9: Strom-Spannungs-Kennlinie einer Farbstoffsolarzelle. Die Anode besteht aus hybriden TiO_2/Au -Nanopartikeln, die 20 min im Ofen bei 723 K vorgesintert und anschließend mit 10 mW strukturiert wurden. Die verwendeten Parameter bei der Strukturierung waren: $\lambda = 355 \text{ nm}$, $I_{\text{Linien}} = 8 \text{ mm}$, $d_{\text{Linien}} = 5 \mu\text{m}$, $d_{1/e} = 0,6 \mu\text{m}$, $v = 15 \text{ mm s}^{-1}$, $a = 150 \text{ mm s}^{-2}$, $P = 10 \text{ mW}$.

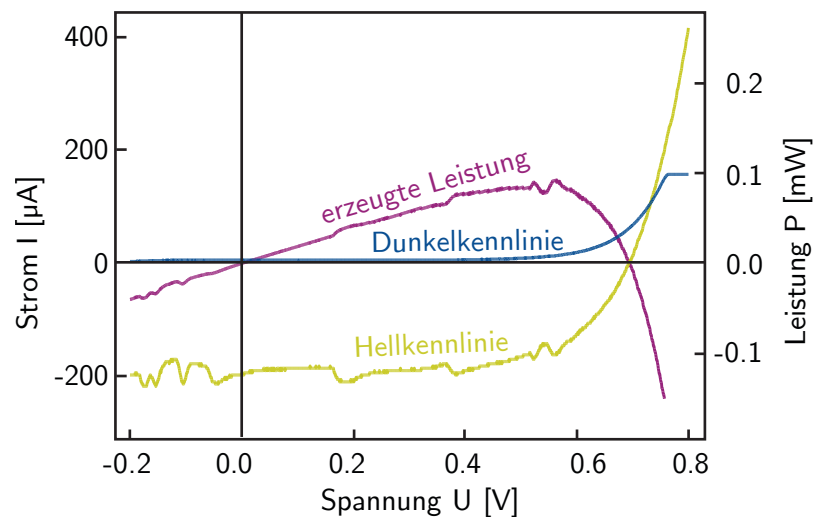


Abbildung 6.10: Strom-Spannungs-Kennlinie einer Farbstoffsolarzelle. Die Anode besteht aus hybriden TiO_2/Au -Nanopartikeln, die 20 min im Ofen bei 723 K vorgesintert und anschließend mit 10 mW strukturiert wurden. Die verwendeten Parameter bei der Strukturierung waren: $\lambda = 532 \text{ nm}$, $I_{\text{Linien}} = 8 \text{ mm}$, $d_{\text{Linien}} = 1 \mu\text{m}$, $d_{1/e} = 0,6 \mu\text{m}$, $v = 15 \text{ mm s}^{-1}$, $a = 150 \text{ mm s}^{-2}$, $P = 40 \text{ mW}$.

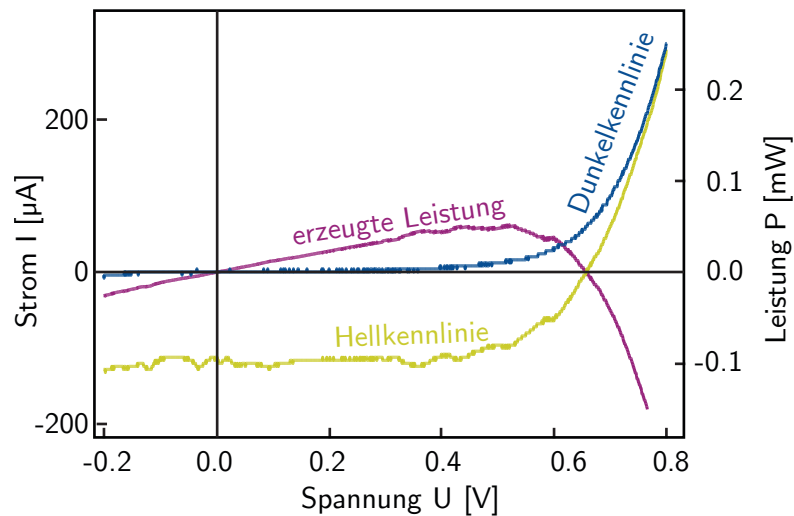


Abbildung 6.11: Strom-Spannungs-Kennlinie einer Farbstoffsolarzelle. Die Anode besteht aus hybriden TiO_2/Au -Nanopartikeln, die 20 min im Ofen bei 723 K vorgesintert und anschließend mit 10 mW strukturiert wurden. Die verwendeten Parameter bei der Strukturierung waren: $\lambda = 532 \text{ nm}$, $I_{\text{Linien}} = 8 \text{ mm}$, $d_{\text{Linien}} = 3 \mu\text{m}$, $d_{1/e} = 0,6 \mu\text{m}$, $v = 15 \text{ mm s}^{-1}$, $a = 150 \text{ mm s}^{-2}$, $P = 40 \text{ mW}$.

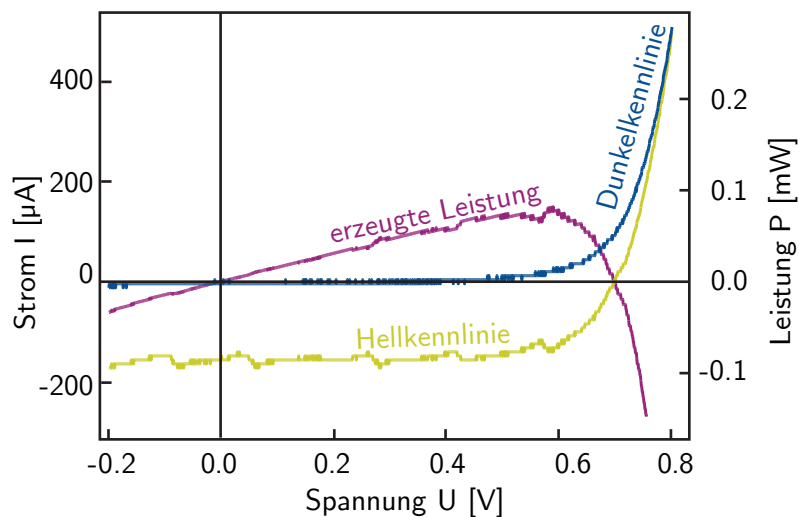


Abbildung 6.12: Strom-Spannungs-Kennlinie einer Farbstoffsolarzelle. Die Anode besteht aus hybriden TiO_2/Au -Nanopartikeln, die 20 min im Ofen bei 723 K vorgesintert und anschließend mit 10 mW strukturiert wurden. Die verwendeten Parameter bei der Strukturierung waren: $\lambda = 532 \text{ nm}$, $I_{\text{Linien}} = 8 \text{ mm}$, $d_{\text{Linien}} = 5 \mu\text{m}$, $d_{1/e} = 0,6 \mu\text{m}$, $v = 15 \text{ mm s}^{-1}$, $a = 150 \text{ mm s}^{-2}$, $P = 40 \text{ mW}$.

6.6 Lasermuster

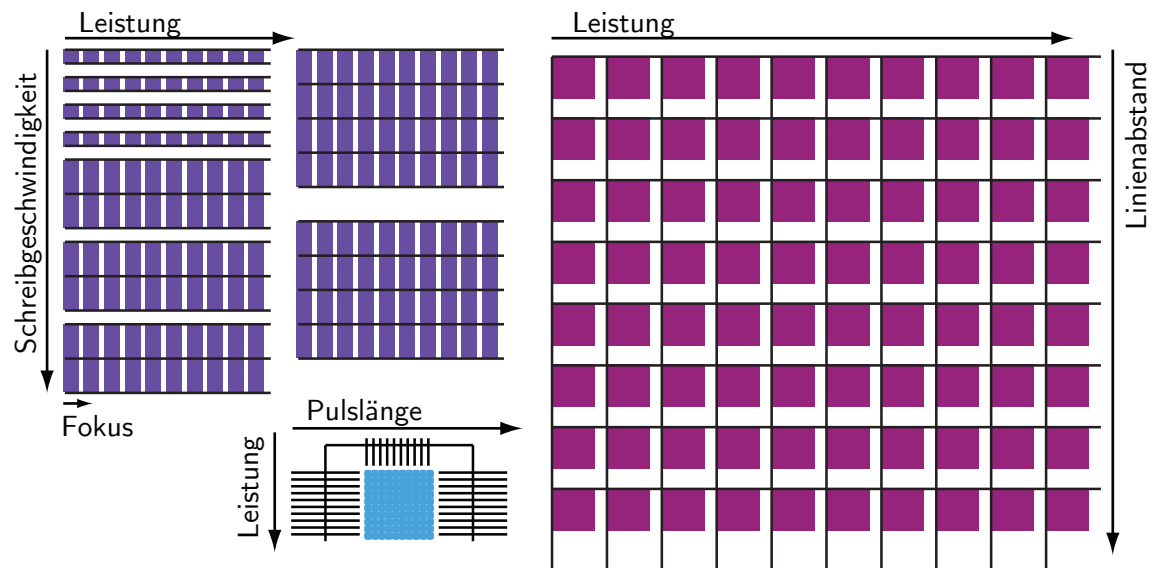


Abbildung 6.13: Muster Beispiel für die Variation der Laserparameter.

Makro zur Ausführung in *Laserpatterning 2* (von links oben nach rechts unten pro Seite):

//Programm startet von der	off	0 -250 0 r
Mitte	0 -100 0 r	on
dcmode	on	-1500 0 0 r
150000 sa	-1500 0 0 r	off
15000 sv	off	0 -250 0 r
	0 -100 0 r	on
-3700 1650 0 r /Startposition	endrepeat	1500 0 0 r
1 presetvolt //Mark.-Linien	3 repeat	off
4 repeat	on	-1500 -100 0 r
on	1500 0 0 r	endrepeat
1500 0 0 r	off	1700 2600 0 r

10 repeat	250 sv	0 0 -2 r
on	on	10 repeat
1500 0 0 r	0 -100 0 r	750 sv
off	off	on
-1500 -250 0 r	15000 sv	0 -100 0 r
endrepeat	10 100 1 r	off
-1700 2500 0 r	endrepeat	15000 sv
	50 0 -8 r	10 100 1 r
//Linien	nextpresetvolt	endrepeat
2 presetvolt //100 µm/s	endrepeat	50 0 -8 r
10 repeat	-1500 -200 0 r	nextpresetvolt
0 0 -2 r	2 presetvolt //500 µm/s	endrepeat
10 repeat	10 repeat	-1500 -200 0 r
100 sv	0 0 -2 r	2 presetvolt //1000 µm/s
on	10 repeat	10 repeat
0 -100 0 r	500 sv	0 0 -2 r
off	on	10 repeat
15000 sv	0 -100 0 r	1000 sv
10 100 1 r	off	on
endrepeat	15000 sv	0 -500 0 r
50 0 -8 r	10 100 1 r	off
nextpresetvolt	endrepeat	15000 sv
endrepeat	50 0 -8 r	10 500 1 r
-1500 -200 0 r	nextpresetvolt	endrepeat
2 presetvolt //250 µm/s	endrepeat	50 0 -8 r
10 repeat	-1500 -200 0 r	nextpresetvolt
0 0 -2 r	2 presetvolt //750 µm/s	endrepeat
10 repeat	10 repeat	-1500 -600 0 r

Anhang

2 presetvolt //2500 $\mu\text{m/s}$	endrepeat	50 0 -8 r
10 repeat	200 2000 0 r	nextpresetvolt
0 0 -2 r	2 presetvolt //7500 $\mu\text{m/s}$	endrepeat
10 repeat	10 repeat	-1500 -1250 0 r
2500 sv	0 0 -2 r	//Punktmuster
on	10 repeat	// Markierungen
0 -500 0 r	7500 sv	// Vertikalen
off	on	550 0 0 r
15000 sv	0 -1000 0 r	1 presetvolt
10 500 1 r	off	10 repeat
endrepeat	15000 sv	100 sleep
50 0 -8 r	10 1000 1 r	on
nextpresetvolt	endrepeat	0 200 0 r
endrepeat	50 0 -8 r	off
-1500 -600 0 r	nextpresetvolt	50 -200 0 r
2 presetvolt //5000 $\mu\text{m/s}$	endrepeat	endrepeat
10 repeat	-1500 -1250 0 r	-1050 -50 0 r
0 0 -2 r	2 presetvolt //10000 $\mu\text{m/s}$	
10 repeat	10 repeat	// Horizontalen
5000 sv	0 0 -2 r	10 repeat
on	10 repeat	100 sleep
0 -500 0 r	10000 sv	on
off	on	500 0 0 r
15000 sv	0 -1000 0 r	off
10 500 1 r	off	575 0 0 r
endrepeat	15000 sv	on
50 0 -8 r	10 1000 1 r	500 0 0 r
nextpresetvolt	endrepeat	off

-1575 -50 0 r	10 repeat	5 0 0 r
endrepeat	1 presetvolt	endrepeat
	10 repeat	-25 -5 1 r
// Kasten	0 0 0 r	endrepeat
250 -0 0 r	100 sleep	off
100 sleep	trigger	0 -25 -4 r
on	0 50 0 r	endrepeat
0 700 0 r	endrepeat	nextpresetpulse
off	-50 -500 0 r	50 500 0 r
1075 -700 0 r	endrepeat	endrepeat
100 sleep	off	800 2500 0 r
on		off
0 700 0 r	//Ubergang Punkte	
off	50 450 0 r	// Bloecke
0 0 0 r		dcmode
100 sleep	// Punkte 1	150000 sa
on	1 presetpulse	15000 sv
-1075 0 0 r	10 repeat	
off	1 presetvolt	//Markierungslinien
-0 -0 0 r	10 repeat	1 presetvolt
	nextpresetvolt	10 repeat
//Markierungspunkte	300 sleep	on
750 -650 0 r	on	0 -3750 0 r
pulsemode	0 0 -1 r	off
150000 sa	5 repeat	400 3750 0 r
5000 sv	5 repeat	endrepeat
on	100 sleep	8 repeat
1 presetpulse	trigger	on

Anhang

-4000 0 0 r	endrepeat	endrepeat
off	400 -300 0 r	400 -300 0 r
4000 -450 0 r	nextpresetvolt	nextpresetvolt
endrepeat	endrepeat	endrepeat
-4000 3300 0 r	-4000 -450 0 r	-4000 -450 0 r
//Kreuzmuster 1 µm	//Kreuzmuster 2 µm	//Linienmuster 05 µm
2 presetvolt	2 presetvolt	2 presetvolt
10 repeat	10 repeat	10 repeat
150 repeat	75 repeat	300 repeat
on	on	on
0 300 0 r	0 300 0 r	0 300 0 r
off	off	off
1 0 0 r	2 0 0 r	0.5 0 0 r
on	on	on
0 -300 0 r	0 -300 0 r	0 -300 0 r
off	off	off
1 0 0 r	2 0 0 r	0.5 0 0 r
endrepeat	endrepeat	endrepeat
-300 0 0 r	-300 0 0 r	100 0 0 r
150 repeat	75 repeat	nextpresetvolt
on	on	endrepeat
300 0 0 r	300 0 0 r	-4000 -450 0 r
off	off	
0 1 0 r	0 2 0 r	//Linienmuster 1 µm
on	on	2 presetvolt
-300 0 0 r	-300 0 0 r	10 repeat
off	off	150 repeat
0 1 0 r	0 2 0 r	on

6.6 Lasermuster

0 300 0 r	endrepeat	4 0 0 r
off	-4000 -450 0 r	on
1 0 0 r		0 -300 0 r
on	//Linienmuster 3 µm	off
0 -300 0 r	2 presetvolt	4 0 0 r
off	10 repeat	endrepeat
1 0 0 r	50 repeat	100 0 0 r
endrepeat	on	nextpresetvolt
100 0 0 r	0 300 0 r	endrepeat
nextpresetvolt	off	-4040 -450 0 r
endrepeat	3 0 0 r	
-4000 -450 0 r	on	//Linienmuster 5 µm
	0 -300 0 r	2 presetvolt
//Linienmuster 2 µm	off	10 repeat
2 presetvolt	3 0 0 r	30 repeat
10 repeat	endrepeat	on
75 repeat	100 0 0 r	0 300 0 r
on	nextpresetvolt	off
0 300 0 r	endrepeat	5 0 0 r
off	-4000 -450 0 r	on
2 0 0 r		0 -300 0 r
on	//Linienmuster 4 µm	off
0 -300 0 r	2 presetvolt	5 0 0 r
off	10 repeat	endrepeat
2 0 0 r	38 repeat	100 0 0 r
endrepeat	on	nextpresetvolt
100 0 0 r	0 300 0 r	endrepeat
nextpresetvolt	off	off

7 Literaturverzeichnis

- [1] Andrea Hoferichter, *Hoffnungsträger mit Fragezeichen*, <http://www.sueddeutsche.de/wissen/einsatz-von-titandioxid-hoffnungstraeger-mit-fragezeichen-1.1502445>, (11.10.2015)
- [2] F. Nakajima & I. Hamada, *The state-of-the-art technology of NO_x control*, Catal. Today 29 (1996) 109-115.
- [3] M. Grätzel, *Photoelectrochemical cells*, Nature 414 (2001) 338-344.
- [4] *Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties*, The Royal Society & The Royal Academy of Engineering, London, 2004.
- [5] E. Kordouli, K. Bourikas, A. Lycourghiotis & C. Kordulis, *The mechanism of azo-dyes adsorption on the titanium dioxide surface and their photocatalytic degradation over samples with various anatase/rutile ratios*, Catal. Today 252 (2015) 128-135.
- [6] G. Guisbiers, O. Van Overschelde & M. Wautelet, *Theoretical investigation of size and shape effects on the melting temperature and energy bandgap of TiO₂ nanostructures*, Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 103121-103121.
- [7] D. Buso, J. Pacifico, A. Martucci & P. Mulvaney, *Gold-Nanoparticle-Doped TiO₂ Semiconductor Thin Films: Optical Characterization*, Adv. Funct. Mater. 17 (2007) 347-354.
- [8] D. Buso, M. Post, C. Cantalini, P. Mulvaney & A. Martucci, *Gold Nanoparticle-Doped TiO₂ Semiconductor Thin Films: Gas Sensing Properties*, Adv. Funct. Mater. 18 (2008) 3843-3849.
- [9] C. Jia, H. Yin, H. Ma, R. Wang, X. Ge, A. Zhou, X. Xu & Y. Ding, *Enhanced Photoelectrocatalytic Activity of Methanol Oxidation on TiO₂-Decorated Nanoporous Gold*, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 16138-16143.
- [10] D. Behrenberg, S. Franzka, N. Petermann, H. Wiggers & N. Hartmann, *Fabrication of periodic surface topographies via sequential photothermal laser microsintering of silicon nanoparticle films*, Applied Surface Science 278 (2013) 278-283.

Literaturverzeichnis

- [11] S. Martin, *Laserbasierte Synthese und Funktionalisierung von graphitischen Grenzflächen*, Dissertation, Universität Duisburg-Essen **(2015)**.
- [12] P. R. Sajanlal, T. S. Sreeprasad, A. K. Samal & T. Pradeep, *Anisotropic nanomaterials: structure, growth, assembly, and functions*, Nano Rev. 2 **(2011)** 1-62.
- [13] A. K. Geim & K. S. Novoselov, *The rise of graphene*, Nat. Mater. **(2007)** 183-191.
- [14] D. D. Majumder, R. Banerjee, C. H. Ulrichs, I. Mewis & A. Goswami, *Nano-materials: Science of bottom-up and top-down*, IETE Tech. Rev. 24 **(2007)** 9-25.
- [15] A. Ulman, *Formation and structure of self-assembled monolayers*, Chem. Rev. 96 **(1996)** 1533-1554.
- [16] B. Niemann, P. Veit & K. Sundmacher, *Nanoparticle precipitation in reverse microemulsions: particle formation dynamics and tailoring of particle size distributions*, Langmuir 24 **(2008)** 4320-4328.
- [17] K. Wegner, L. Mädler & S. E. Pratsinis, *Herstellung durch Flammensynthese*, Bull. ETH Zürich 292 **(2004)** 42-45.
- [18] T. Prasad Yadav, R. Manohar Yadav & D. Pratap Singh, *Mechanical Milling: a Top Down Approach for the Synthesis of Nanomaterials and Nanocomposites*, Nanosci. Nanotechnol. 2 **(2012)** 22-48.
- [19] V. Amendola & M. Meneghetti, *Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles*, Phys. Chem. Chem. Phys. 11 **(2009)** 3805-3821.
- [20] L. Francioso & P. Siciliano, *Top-down contact lithography fabrication of a TiO₂ nanowire array over a SiO₂ mesa*, Nanotechnology 17 **(2006)** 3761-3767.
- [21] D. Dahlhaus, S. Franzka, E. Hasselbrink & N. Hartmann, *1D nanofabrication with a micrometer-sized laser spot*, Nano Lett. 6 **(2006)** 2358-2361.
- [22] C. Schmuck, *Neue Wege zu Nanoteilchen*, UNIKATE 37 **(2010)** 8-21.
- [23] H. Goesmann & C. Feldmann, *Nanoparticulate functional materials.*, Angew. Chem. Int. Ed. 49 **(2010)** 1362-1395.
- [24] D. Bertram & H. Weller, *Zwischen Molekül und Festkörper*, Physik Journal 1 **(2002)** 47-52.
- [25] N. R. Shiju & V. V. Gulians, *Recent developments in catalysis using nanostructured materials*, Appl. Catal., A 356 **(2009)** 1-17.
- [26] K. Bittler & W. Ostertag, *Entwicklungen bei anorganischen Pigmenten*, Angew. Chem. 92 **(1980)** 187-194.

-
- [27] H. Althues, J. Henle & S. Kaskel, *Functional inorganic nanofillers for transparent polymers*, Chem. Soc. Rev. 36 (2007) 1454-1465.
- [28] S. Colodrero, M. Ocaña & H. Míguez, *Nanoparticle-based one-dimensional photonic crystals*, Langmuir 24 (2008) 4430-4434.
- [29] C. Liu & Z. J. Zhang, *Size-Dependent Superparamagnetic Properties of Mn Spinel Ferrite Nanoparticles Synthesized from Reverse Micelles*, Chem. Mater. 13 (2001) 2092-2096.
- [30] S. J. Tan, M. J. Campolongo, D. Luo & W. Cheng, *Building plasmonic nanostructures with DNA*, Nat. Nanotechnol. 6 (2011) 268-276.
- [31] J. Jiang, G. Oberdörster & P. Biswas, *Characterization of size, surface charge, and agglomeration state of nanoparticle dispersions for toxicological studies*, J. Nanopart. Res. 11 (2009) 77-89.
- [32] G. Nichols, S. Byard, M. J. Bloxham, J. Botterill, N. J. Dawson, A. Dennis, V. Diart, N. C. North & J. D. Sherwood, *A review of the terms agglomerate and aggregate with a recommendation for nomenclature used in powder and particle characterization*, J. Pharm. Sci. 91 (2002) 2103-2109.
- [33] Y. Min, M. Akbulut, K. Kristiansen, Y. Golan & J. Israelachvili, *The role of interparticle and external forces in nanoparticle assembly*, Nat. Mater. 7 (2008) 527-538.
- [34] D. Zhou, Z. Ji, X. Jiang, D. R. Dunphy, J. Brinker & A. A. Keller, *Influence of material properties on TiO₂ nanoparticle agglomeration*, PLOS ONE 8 (2013) e81239.
- [35] K. Suttiponpanit, J. Jiang, M. Sahu, S. Suvachittanont, T. Charinpanitkul & P. Biswas, *Role of surface area, primary particle size, and crystal phase on titanium dioxide nanoparticle dispersion properties*, Nanoscale Res. Lett. 6 (2011) 27.
- [36] P. Christian, F. Von der Kammer, M. Baalousha & T. Hofmann, *Nanoparticles: structure, properties, preparation and behaviour in environmental media.*, Ecotoxicology 17 (2008) 326-243.
- [37] K.-A. W. Höpker, Ulrich, G. Kunigkeit & G. Ott, *Anwendung von Nanopartikeln*, LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz, Karlsruhe, 2007.
- [38] F. Bensebaa, *Nanoparticle Technologies: From Lab to Market*, Academic Press, Amsterdam, 2012.
- [39] G. Q. Lu, X. S. Zhao & T. K. Wei, *Nanoporous materials: science and engineering*, Imperial College Press, London, 2004.

Literaturverzeichnis

- [40] A. D. McNaught & A. Wilkinson, *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd Ed.*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1997**.
- [41] R. Dawson, A. I. Cooper & D. J. Adams, *Nanoporous organic polymer networks*, Prog. Polym. Sci. 37 (**2012**) 530-563.
- [42] A. K. Cheetham, G. Ferey & T. Loiseau, *Open framework inorganic materials*, Angew. Chem. Int. Ed. 38 (**1999**) 3268-3292.
- [43] M. Choi, F. Kleitz, D. Liu, H. Y. Lee, W. S. Ahn & R. Ryoo, *Controlled polymerization in mesoporous silica toward the design of organic-inorganic composite nanoporous materials*, J. Am. Chem. Soc. 127 (**2005**) 1924-1932.
- [44] U. Simon, *Innere Werte, Zeolithe: nanoporöse Materialien für vielfältige Anwendungsfelder*, Essener Unikate 13 (**2000**)
- [45] G. J. D. A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau & J. Patarin, *Chemical Strategies To Design Textured Materials: from Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures*, Chem. Rev. 102 (**2002**) 4093-4138.
- [46] H. Zhang & A. I. Cooper, *New approaches to the synthesis of macroporous metals*, J. Mater. Chem. 15 (**2005**) 2157.
- [47] B. C. Tappan, S. A. Steiner & E. P. Luther, *Nanoporous metal foams*, Angew. Chem. Int. Ed. 49 (**2010**) 4544-4565.
- [48] S. Yang, I. Ryu, H. Kim, J. Kim, S. Jang & T. Russell, *Nanoporous Membranes with Ultrahigh Selectivity and Flux for the Filtration of Viruses*, Adv. Mater. 18 (**2006**) 709-712.
- [49] H.-J. Jin & J. Weissmüller, *Bulk Nanoporous Metal for Actuation*, Adv. Eng. Mater. 12 (**2010**) 714-723.
- [50] C. Lu & Z. Chen, *High-temperature resistive hydrogen sensor based on thin nanoporous rutile TiO₂ film on anodic aluminum oxide*, Sensor. Actuat. B Chem. 140 (**2009**) 109-115.
- [51] Y. Ding & M. Chen, *Nanoporous metals for catalytic and optical applications*, MRS Bull. 34 (**2009**) 569-576.
- [52] D. W. Schaefer, *Engineered Porous Materials*, MRS Bull. 19 (**1994**) 14-19.
- [53] B. H. Jones & T. P. Lodge, *Nanocasting nanoporous inorganic and organic materials from polymeric bicontinuous microemulsion templates*, Polym. J. 44 (**2012**) 131-146.

-
- [54] J. Biener, G. W. Nyce, A. M. Hodge, M. M. Biener, A. V. Hamza & S. A. Maier, *Nanoporous Plasmonic Metamaterials*, Adv. Mater. 20 **(2008)** 1211-1217.
- [55] H. Jun, B. Im, K. H. Lee, I. K. Yang, Y. H. Jeong & J. S. Lee, *Morphology controlled fabrication and ferroelectric properties of vertically aligned one-dimensional lead titanate nanoarrays*, Nanotechnology 23 **(2012)** 135602.
- [56] T. S. Mackey, *Upgrading ilmenite into a high-grade synthetic rutile*, JOM 46 **(1994)** 59-64.
- [57] W. Y. Teoh, R. Amal & L. Madler, *Flame spray pyrolysis: An enabling technology for nanoparticles design and fabrication*, Nanoscale 2 **(2010)** 1324-1347.
- [58] S. Sepeur, *Nanotechnologie: Grundlagen und Anwendungen*, Vincentz Network GmbH & Co KG, Hannover, **2008**.
- [59] T. Seto, M. Shimada & K. Okuyama, *Evaluation of Sintering of Nanometer-Sized Titania Using Aerosol Method*, Aerosol Sci. Technol. 23 **(1995)** 183-200.
- [60] A. Kobata, K. Kusakabe & S. Morooka, *Growth and transformation of TiO_2 crystallites in aerosol reactor*, AIChE J. 37 **(1991)** 347-359.
- [61] F. Marlow, D. Schunk & H. Wiggers, *Auf die Form kommt es an!*, Unikat 43 **(2013)** 42-51.
- [62] D. P. Macwan, P. N. Dave & S. Chaturvedi, *A review on nano- TiO_2 sol-gel type syntheses and its applications*, J. Mater. Sci. 46 **(2011)** 3669-3686.
- [63] M. Zhang, Y. Bando & K. Wada, *Sol-gel template preparation of TiO_2 nanotubes and nanorods*, J. Mater. Sci. Lett. 20 **(2001)** 167-170.
- [64] J. Yu, X. Zhao, J. Du & W. Chen, *Preparation, microstructure and photocatalytic activity of the porous TiO_2 anatase coating by sol-gel processing*, J. Sol-Gel Sci. Technol. 17 **(2000)** 163-171.
- [65] T. Sugimoto, X. Zhou & A. Muramatsu, *Synthesis of uniform anatase TiO_2 nanoparticles by gel-sol method; 3. Formation process and size control*, J. Colloid Interface Sci. 259 **(2003)** 43-52.
- [66] T. Sugimoto, X. Zhou & A. Muramatsu, *Synthesis of uniform anatase TiO_2 nanoparticles by gel-sol method, 4. Shape control*, J. Colloid Interface Sci. 259 **(2003)** 53-61.
- [67] N. A. Hamid, S. Wennig, S. Hardt, A. Heinzl, C. Schulz & H. Wiggers, *High-capacity cathodes for lithium-ion batteries from nanostructured $LiFePO_4$ synthesized by highly-flexible and scalable flame spray pyrolysis*, J. Power Sources 216 **(2012)** 76-83.

Literaturverzeichnis

- [68] J. Muscat, V. Swamy & N. M. Harrison, *First-principles calculations of the phase stability of TiO_2* , Phys. Rev. B 65 **(2002)** 224112.
- [69] M. Mattesini, J. S. De Almeida, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, B. Johansson & R. Ahuja, *High-pressure and high-temperature synthesis of the cubic TiO_2 polymorph*, Phys. Rev. B 70 **(2004)** 212101.
- [70] V. Swamy, E. Holbig, L. S. Dubrovinsky, V. Prakapenka & B. C. Muddle, *Mechanical properties of bulk and nanoscale TiO_2 phases*, J. Phys. Chem. Solids 69 **(2008)** 2332-2335.
- [71] L. S. Dubrovinsky, N. A. Dubrovinskaia, V. Swamy, J. Muscat, N. M. Harrison, R. Ahuja, B. Holm & B. Johansson, *Materials science: The hardest known oxide*, Nature 410 **(2001)** 653-654.
- [72] R. D. Shannon & J. A. Pask, *Kinetics of the Anatase-Rutile Transformation*, J. Am. Ceram. Soc. 48 **(1965)** 391-398.
- [73] A. Suzuki & Y. Kotera, *The kinetics of the transition of titanium dioxide*, Bulletin of the Chemical Society of Japan 35 **(1962)** 1353-1357.
- [74] C. N. R. Rao, A. Turner & J. M. Honig, *Some observations concerning the effect of impurities on the anatase-rutile transition*, J. Phys. Chem. Solids 11 **(1959)** 173-175.
- [75] K. Okada, N. Yamamoto, Y. Kameshima, A. Yasumori & K. J. D. MacKenzie, *Effect of Silica Additive on the Anatase-to-Rutile Phase Transition*, J. Am. Ceram. Soc. 84 **(2001)** 1591-1596.
- [76] A. A. Gribb & J. F. Banfield, *Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO_2* , Am. Mineral. 82 **(1997)** 717-728.
- [77] H. Zhang & J. F. Banfield, *Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania*, J. Mater. Chem. 8 **(1998)** 2073-2076.
- [78] M. R. Ranade, A. Navrotsky, H. Z. Zhang, J. F. Banfield, S. H. Elder, A. Zaban, P. H. Borse, S. K. Kulkarni, G. S. Doran & H. J. Whitfield, *Energetics of nanocrystalline TiO_2* , Proc. Nat. Acad. Sci. 99 **(2002)** 6476-6481.
- [79] H. Zhang & J. F. Banfield, *Kinetics of Crystallization and Crystal Growth of Nanocrystalline Anatase in Nanometer-Sized Amorphous Titania*, Chem. Mater. 14 **(2002)** 4145-4154.
- [80] A. Fahmi, C. Minot, B. Silvi & M. Causá, *Theoretical analysis of the structures of titanium dioxide crystals*, Phys. Rev. B 47 **(1993)** 11717-11724.

- [81] X. Chen & S. S. Mao, *Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications*, Chem. Rev. 107 **(2007)** 2891-2959.
- [82] M. Landmann, E. Rauls & W. G. Schmidt, *The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO_2* , J. Phys.: Condens. Matter 24 **(2012)** 195503.
- [83] S. M. Gupta & M. Tripathi, *A review of TiO_2 nanoparticles*, Chin. Sci. Bull. 56 **(2011)** 1639-1657.
- [84] A. L. Linsebigler, G. Lu & J. T. Yates Jr, *Photocatalysis on TiO_2 surfaces: principles, mechanisms, and selected results*, Chem. Rev. 95 **(1995)** 735-758.
- [85] D. A. H. Hanaor & C. C. Sorrell, *Review of the anatase to rutile phase transformation*, J. Mater. Sci. 46 **(2011)** 855-874.
- [86] U. Diebold, *Structure and properties of TiO_2 surfaces: a brief review*, Appl. Phys. A 76 **(2003)** 681-687.
- [87] D. T. Cromer & K. Herrington, *The structures of anatase and rutile*, J. Am. Chem. Soc. 77 **(1955)** 4708-4709.
- [88] C. Kormann, D. W. Bahnemann & M. R. Hoffmann, *Preparation and characterization of quantum-size titanium dioxide*, J. Phys. Chem. 92 **(1988)** 5196-5201.
- [89] K. M. Reddy, C. V. G. Reddy & S. V. Manorama, *Preparation, Characterization, and Spectral Studies on Nanocrystalline Anatase TiO_2* , J. Solid State Chem. 158 **(2001)** 180-186.
- [90] C. B. Almquist & P. Biswas, *Role of Synthesis Method and Particle Size of Nanostructured TiO_2 on Its Photoactivity*, J. Catal. 212 **(2002)** 145-156.
- [91] R. G. Breckenridge & W. R. Hosler, *Electrical properties of titanium dioxide semiconductors*, Phys. Rev. 91 **(1953)** 793-802.
- [92] T. Le Mercier, J.-M. Mariot, P. Parent, M.-F. Fontaine, C. F. Hague & M. Quarton, *Formation of Ti^{3+} ions at the surface of laser-irradiated rutile*, Appl. Surf. Sci. 86 **(1995)** 382-386.
- [93] A. Teleki & S. E. Pratsinis, *Blue nano titania made in diffusion flames*, Phys. Chem. Chem. Phys. 11 **(2009)** 3742-3747.
- [94] T. Sekiya, K. Ichimura, M. Igarashi & S. Kurita, *Absorption spectra of anatase TiO_2 single crystals heat-treated under oxygen atmosphere*, J. Phys. Chem. Solids 61 **(2000)** 1237-1242.

Literaturverzeichnis

- [95] C. Hauf, R. Kniep & G. Pfaff, *Preparation of various titanium suboxide powders by reduction of TiO_2 with silicon*, J. Mater. Sci. 34 **(1999)** 1287-1292.
- [96] A. D. Fortes, E. Suard & K. S. Knight, *Negative linear compressibility and massive anisotropic thermal expansion in methanol monohydrate*, Science 331 **(2011)** 742-746.
- [97] P. C. Maness, S. Smolinski, D. M. Blake, Z. Huang, E. J. Wolfrum & W. A. Jacoby, *Bactericidal activity of photocatalytic TiO_2 reaction: toward an understanding of its killing mechanism*, Appl. Environ. Microbiol. 65 **(1999)** 4094-4098.
- [98] T. Minabe, D. A. Tryk, P. Sawunyama, Y. Kikuchi, K. Hashimoto & A. Fujishima, *TiO_2 -mediated photodegradation of liquid and solid organic compounds*, J. Photochem. Photobiol., A 137 **(2000)** 53-62.
- [99] A. Fujishima, T. N. Rao & D. A. Tryk, *Titanium dioxide photocatalysis*, J. Photochem. Photobiol., C 1 **(2000)** 1-21.
- [100] A. Mills & S. Le Hunte, *An overview of semiconductor photocatalysis*, J. Photochem. Photobiol., A 108 **(1997)** 1-35.
- [101] A. Fujishima, X. Zhang & D. A. Tryk, *TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena*, Surf. Sci. Rep. 63 **(2008)** 515-582.
- [102] M. Takeuchi, K. Sakamoto, G. Martra, S. Coluccia & M. Anpo, *Mechanism of photoinduced superhydrophilicity on the TiO_2 photocatalyst surface*, J. Phys. Chem. B 109 **(2005)** 15422-15428.
- [103] K. Hashimoto, H. Irie & A. Fujishima, *TiO_2 photocatalysis: a historical overview and future prospects*, Jpn. J. Appl. Phys. 44 **(2005)** 8269-8285.
- [104] R. Wang, N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe & K. Hashimoto, *Studies of surface wettability conversion on TiO_2 single-crystal surfaces*, J. Phys. Chem. B 103 **(1999)** 2188-2194.
- [105] M. Simko, *Nano-Titandioxid-Teil 1: Grundlagen, Herstellung, Anwendung*, ITA Nanotrust Dossiers 33 **(2012)** 1-4.
- [106] A. Weir, P. Westerhoff, L. Fabricius, K. Hristovski & N. von Goetz, *Titanium dioxide nanoparticles in food and personal care products*, Environ Sci. Technol. 46 **(2012)** 2242-2250.
- [107] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi & D. W. Bahnemann, *Environmental applications of semiconductor photocatalysis*, Chem. Rev. 95 **(1995)** 69-96.

- [108] I. P. Parkin & R. G. Palgrave, *Self-cleaning coatings*, J. Mater. Chem. 15 (2005) 1689-1695.
- [109] A. Nakajima, K. Hashimoto, T. Watanabe, K. Takai, G. Yamauchi & A. Fujishima, *Transparent Superhydrophobic Thin Films with Self-Cleaning Properties*, Langmuir 16 (2000) 7044-7047.
- [110] N. S. Allen, M. Edge, J. Verran, J. Stratton, J. Maltby & C. Bygott, *Photocatalytic titania based surfaces: environmental benefits*, Polym. Degrad. Stab. 93 (2008) 1632-1646.
- [111] Y. Paz, Z. Luo, L. Rabenberg & A. Heller, *Photooxidative self-cleaning transparent titanium dioxide films on glass*, J. Mater. Res. 10 (1995) 2842-2848.
- [112] S. W. Lam, A. Soetanto & R. Amal, *Self-cleaning performance of polycarbonate surfaces coated with titania nanoparticles*, J. Nanopart. Res. 11 (2009) 1971-1979.
- [113] C. Neinhuis, F. Groß, L. Elfenthal, S. Blöß, R. Grau, M. Fleisch & D. Bahnemann, *Reinigen mit Licht und Regen: Photokatalyse und selbstreinigende Beschichtungen*, Chemie in unserer Zeit 48 (2014) 92-100.
- [114] S. Y. Huang, G. Schlichthörl, A. J. Nozik, M. Grätzel & A. J. Frank, *Charge recombination in dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells*, J. Phys. Chem. B 101 (1997) 2576-2582.
- [115] R. G. Gordon, *Criteria for choosing transparent conductors*, MRS Bull. 25 (2000) 52-57.
- [116] J. N. Hart, Y.-B. Cheng, G. P. Simon & L. Spiccia, *Alternative Materials and Processing Techniques for Optimized Nanostructures in Dye-Sensitized Solar Cells*, J. Nanosci. Nanotech. 8 (2008) 2230-2248.
- [117] B. O'Regan & M. Grätzel, *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films*, Nature 353 (1991) 737-740.
- [118] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo & H. Pettersson, *Dye-sensitized solar cells*, Chem. Rev. 110 (2010) 6595-6663.
- [119] K. D. Benkstein, N. Kopidakis, J. van de Lagemaat & A. J. Frank, *Influence of the Percolation Network Geometry on Electron Transport in Dye-Sensitized Titanium Dioxide Solar Cells*, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 7759-7767.
- [120] M. Hilgendorff & V. Sundström, *Dynamics of electron injection and recombination of dye-sensitized TiO₂ particles*, J. Phys. Chem. 102 (1998) 10505-10514.
- [121] A. Hauch & A. Georg, *Diffusion in the electrolyte and charge-transfer reaction at the platinum electrode in dye-sensitized solar cells*, Electrochim. Acta 46 (2001) 3457-3466.

Literaturverzeichnis

- [122] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta & E. D. Dunlop, *Solar cell efficiency tables (Version 44)*, Prog. Photovolt. Res. App. 23 **(2015)** 701-710.
- [123] K. P. Hanke, *Upscaling of the Dye Sensitized Solar Cell*, Zeitschrift für physikalische Chemie 212 **(1999)** 1-9.
- [124] NREL, *Best Reserarch-Cell Efficiencies*, http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg, (19.03.2015)
- [125] M. Faraday, *Experimental Relations of Gold (and other Metals) to Light*, Philos. Trans. R. Soc. 147 **(1857)** 145-181.
- [126] G. Mie, *Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen*, Ann. Phys. 330 **(1908)** 377-445.
- [127] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao & G. C. Schatz, *The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment*, J. Phys. Chem. B 107 **(2003)** 668-677.
- [128] K. Bammel, *Oberflächliche Farbenpracht*, Physik Journal 5 **(2006)** 52-53.
- [129] S. Link & M. A. El-Sayed, *Spectral Properties and Relaxation Dynamics of Surface Plasmon Electronic Oscillations in Gold and Silver Nanodots and Nanorods*, J. Phys. Chem. B 103 **(1999)** 8410-8426.
- [130] S. Link & M. A. El-Sayed, *Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals*, Int. Rev. Phys. Chem. 19 **(2000)** 409-453.
- [131] L. J. Anderson, C. M. Payne, Y. R. Zhen, P. Nordlander & J. H. Hafner, *A tunable plasmon resonance in gold nanobelts.*, Nano Lett. 11 **(2011)** 5034-5037.
- [132] M. Moskovits, *Surface-enhanced Raman spectroscopy: a brief retrospective*, J. Raman Spectrosc. 36 **(2005)** 485-496.
- [133] S. Link & M. A. El-Sayed, *Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles*, J. Phys. Chem. B 103 **(1999)** 4212-4217.
- [134] J. Turkevich, P. C. Stevenson & J. Hillier, *A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold*, Faraday Discuss. 11 **(1951)** 55-75.
- [135] X. Ji, X. Song, J. Li, Y. Bai, W. Yang & X. Peng, *Size control of gold nanocrystals in citrate reduction: the third role of citrate*, J. Am. Chem. Soc. 129 **(2007)** 13939-13948.
- [136] G. Frens, *Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions*, Nature. Phys. Sci. 241 **(1973)** 20-22.

-
- [137] D. Seo, J. C. Park & H. Song, *Polyhedral gold nanocrystals with O_h symmetry: from octahedra to cubes*, J. Am. Chem. Soc. 128 **(2006)** 14863-14870.
- [138] J. Zhang, J. Du, B. Han, Z. Liu, T. Jiang & Z. Zhang, *Sonochemical Formation of Single-Crystalline Gold Nanobelts*, Angew. Chem. 118 **(2006)** 1134-1137.
- [139] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan & M. A. El-Sayed, *Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes*, Chem. Rev. 105 **(2005)** 1025-1102.
- [140] M. Grzelczak, J. Perez-Juste, P. Mulvaney & L. M. Liz-Marzan, *Shape control in gold nanoparticle synthesis*, Chem. Soc. Rev. 37 **(2008)** 1783-1791.
- [141] F. Kim, S. Connor, H. Song, T. Kuykendall & P. Yang, *Platonic gold nanocrystals*, Angew. Chem. 116 **(2004)** 3759-3763.
- [142] M. B. Mohamed, K. Z. Ismail, S. Link & M. A. El-Sayed, *Thermal Reshaping of Gold Nanorods in Micelles*, J. Phys. Chem. B 102 **(1998)** 9370-9374.
- [143] X. Sun, S. Dong & E. Wang, *Large-Scale Synthesis of Micrometer-Scale Single-Crystalline Au Plates of Nanometer Thickness by a Wet-Chemical Route*, Angew. Chem. 116 **(2004)** 6520-6523.
- [144] A. V. Kabashin & M. Meunier, *Synthesis of colloidal nanoparticles during femtosecond laser ablation of gold in water*, J. Appl. Phys. 94 **(2003)** 7941-7943.
- [145] S. Barcikowski, P. Wagener & N. Bärsch, *Ligandenfreie Laser-generierte Nanopartikel für Biomedizin und Katalyse*, BioPhotonik 2 **(2013)** 34-37.
- [146] H. Zeng, X. W. Du, S. C. Singh, S. A. Kulinich, S. Yang, J. He & W. Cai, *Nanomaterials via laser ablation/irradiation in liquid: a review*, Adv. Funct. Mater. 22 **(2012)** 1333-1353.
- [147] G. Yang, *Laser ablation in liquids: Applications in the synthesis of nanocrystals*, Prog. Mater. Sci. 52 **(2007)** 648-698.
- [148] S. Barcikowski, A. Hahn, A. V. Kabashin & B. N. Chichkov, *Properties of nanoparticles generated during femtosecond laser machining in air and water*, Appl. Phys. A 87 **(2007)** 47-55.
- [149] S. Barcikowski, P. Wagener & N. Bärsch, *Fabrication of nanoparticles and nanomaterials using laser ablation in liquids*, Photonik Int. **(2011)** 20-23.
- [150] M. Haruta, *Size-and support-dependency in the catalysis of gold*, Catal. Today 36 **(1997)** 153-166.

Literaturverzeichnis

- [151] Z. Zhang, Y. Wang, Z. Qi, W. Zhang, J. Qin & J. Frenzel, *Generalized fabrication of nanoporous metals (Au, Pd, Pt, Ag, and Cu) through chemical dealloying*, J. Phys. Chem. C 113 **(2009)** 12629-12636.
- [152] Z. Zhang, Y. Wang, Y. Wang, X. Wang, Z. Qi, H. Ji & C. Zhao, *Formation of ultrafine nanoporous gold related to surface diffusion of gold adatoms during dealloying of Al₂Au in an alkaline solution*, Scripta Mater. 62 **(2010)** 137-140.
- [153] G. Pia, M. Mascia & F. Delogu, *Kinetics of nanoporous Au formation by chemical dealloying*, Scripta Mater. 76 **(2014)** 57-60.
- [154] K. Sieradzki, N. Dimitrov, D. Movrin, C. McCall, N. Vasiljevic & J. Erlebacher, *The dealloying critical potential*, J. Electrochem. Soc. 149 **(2002)** B370-B377.
- [155] D. M. Artymowicz, J. Erlebacher & R. C. Newman, *Relationship between the parting limit for de-alloying and a particular geometric high-density site percolation threshold*, Philos. Mag. 89 **(2009)** 1663-1693.
- [156] A. J. Forty, *Corrosion micromorphology of noble metal alloys and depletion gilding*, Nature 282 **(1979)** 597-598.
- [157] A. Wittstock, J. Biener & M. Baumer, *Nanoporous gold: a new material for catalytic and sensor applications.*, Phys. Chem. Chem. Phys. 12 **(2010)** 12919-12930.
- [158] J. Erlebacher, M. J. Aziz, A. Karma, N. Dimitrov & K. Sieradzki, *Evolution of nanoporosity in dealloying*, Nature 410 **(2001)** 450-453.
- [159] J. Erlebacher & R. Seshadri, *Hard materials with tunable porosity*, MRS Bull. 34 **(2009)** 561-568.
- [160] A. J. Forty & P. Durkin, *A micromorphological study of the dissolution of silver-gold alloys in nitric acid*, Philos. Mag. A 42 **(1980)** 295-318.
- [161] F. Kertis, J. Snyder, L. Govada, S. Khurshid, N. Chayen & J. Erlebacher, *Structure/processing relationships in the fabrication of nanoporous gold*, JOM 62 **(2010)** 50-56.
- [162] L. H. Qian & M. W. Chen, *Ultrafine nanoporous gold by low-temperature dealloying and kinetics of nanopore formation*, Appl. Phys. Lett. 91 **(2007)** 083105.
- [163] R. Li & K. Sieradzki, *Ductile-brittle transition in random porous Au*, Phys. Rev. Lett. 68 **(1992)** 1168-1171.
- [164] A. M. Hodge, J. Biener, J. R. Hayes, P. M. Bythrow, C. A. Volkert & A. V. Hamza, *Scaling equation for yield strength of nanoporous open-cell foams*, Acta. Mater. 55 **(2007)** 1343-1349.

- [165] A. S. Hashmi & G. J. Hutchings, *Gold catalysis*, Angew. Chem. Int. Ed. 45 (2006) 7896-7936.
- [166] J. Biener, A. Wittstock, L. A. Zepeda-Ruiz, M. M. Biener, V. Zielasek, D. Kramer, R. N. Viswanath, J. Weissmüller, M. Baumer & A. V. Hamza, *Surface-chemistry-driven actuation in nanoporous gold*, Nat. Mater. 8 (2009) 47-51.
- [167] H. Wohltjen & A. W. Snow, *Colloidal metal-insulator-metal ensemble chemiresistor sensor*, Anal. Chem. 70 (1998) 2856-2859.
- [168] K. Hu, D. Lan, X. Li & S. Zhang, *Electrochemical DNA biosensor based on nanoporous gold electrode and multifunctional encoded DNA-Au bio bar codes*, Anal. Chem. 80 (2008) 9124-9130.
- [169] M. Stobiecka & M. Hepel, *Double-shell gold nanoparticle-based DNA-carriers with poly-L-lysine binding surface*, Biomaterials 32 (2011) 3312-3321.
- [170] Y. Ding, Y.-J. Kim & J. Erlebacher, *Nanoporous Gold Leaf: "Ancient Technology"/Advanced Material*, Adv. Mater. 16 (2004) 1897-1900.
- [171] D. M. Kuncicky, S. D. Christesen & O. D. Velev, *Role of the micro-and nanostructure in the performance of surface-enhanced Raman scattering substrates assembled from gold nanoparticles*, Appl. Spectrosc. 59 (2005) 401-409.
- [172] S. O. Kucheyev, J. R. Hayes, J. Biener, T. Huser, C. E. Talley & A. V. Hamza, *Surface-enhanced Raman scattering on nanoporous Au*, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 053102.
- [173] N. Félidj, J. Aubard, G. Lévi, J. R. Krenn, A. Hohenau, G. Schider, A. Leitner & F. R. Aussenegg, *Optimized surface-enhanced Raman scattering on gold nanoparticle arrays*, Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 3095-3097.
- [174] N. Lopez & J. K. Nørskov, *Catalytic CO Oxidation by a Gold Nanoparticle: A Density Functional Study*, J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 11262-11263.
- [175] V. Zielasek, B. Jurgens, C. Schulz, J. Biener, M. M. Biener, A. V. Hamza & M. Baumer, *Gold catalysts: nanoporous gold foams*, Angew. Chem. Int. Ed. 45 (2006) 8241-8244.
- [176] C. Xu, J. Su, X. Xu, P. Liu, H. Zhao, F. Tian & Y. Ding, *Low temperature CO oxidation over unsupported nanoporous gold*, J. Am. Chem. Soc. 129 (2007) 42-43.
- [177] A. Wittstock, V. Zielasek, J. Biener, C. M. Friend & M. Bäumer, *Nanoporous gold catalysts for selective gas-phase oxidative coupling of methanol at low temperature*, Science 327 (2010) 319-322.

Literaturverzeichnis

- [178] A. Wittstock, A. Wichmann, J. Biener & M. Bäumer, *Nanoporous gold: a new gold catalyst with tunable properties*, Faraday Discuss. 152 **(2011)** 87.
- [179] A. Campion & P. Kambhampati, *Surface-enhanced Raman scattering*, Chem. Soc. Rev. 27 **(1998)** 241-250.
- [180] L. H. Qian, X. Q. Yan, T. Fujita, A. Inoue & M. W. Chen, *Surface enhanced Raman scattering of nanoporous gold: Smaller pore sizes stronger enhancements*, Appl. Phys. Lett. 90 **(2007)** 153120.
- [181] L. Liu, W. Lee, Z. Huang, R. Scholz & U. Gosele, *Fabrication and characterization of a flow-through nanoporous gold nanowire/AAO composite membrane*, Nanotechnology 19 **(2008)** 335604.
- [182] Z. Liu & P. C. Searson, *Single nanoporous gold nanowire sensors*, J. Phys. Chem. B 110 **(2006)** 4318-4322.
- [183] J. Biener, A. M. Hodge, J. R. Hayes, C. A. Volkert, L. A. Zepeda-Ruiz, A. V. Hamza & F. F. Abraham, *Size effects on the mechanical behavior of nanoporous Au*, Nano Lett. 6 **(2006)** 2379-2382.
- [184] E. Seker, J. T. Gaskins, H. Bart-Smith, J. Zhu, M. L. Reed, G. Zangari, R. Kelly & M. R. Begley, *The effects of post-fabrication annealing on the mechanical properties of free-standing nanoporous gold structures*, Acta Mater. 55 **(2007)** 4593-4602.
- [185] E. Seker, Y. Berdichevsky, M. R. Begley, M. L. Reed, K. J. Staley & M. L. Yarmush, *The fabrication of low-impedance nanoporous gold multiple-electrode arrays for neural electrophysiology studies*, Nanotechnology 21 **(2010)** 125504.
- [186] C. Ji & P. C. Searson, *Fabrication of nanoporous gold nanowires*, Appl. Phys. Lett. 81 **(2002)** 4437.
- [187] L. Schade, S. Franzka, M. Mathieu, M. M. Biener, J. Biener & N. Hartmann, *Photothermal laser microsintering of nanoporous gold*, Langmuir 30 **(2014)** 7190-7197.
- [188] N. Chandrasekharan & P. V. Kamat, *Improving the Photoelectrochemical Performance of Nanostructured TiO₂ Films by Adsorption of Gold Nanoparticles*, J. Phys. Chem. B 104 **(2000)** 10851-10857.
- [189] M. Jakob, H. Levanon & P. V. Kamat, *Charge Distribution between UV-Irradiated TiO₂ and Gold Nanoparticles: Determination of Shift in the Fermi Level*, Nano Lett. 3 **(2003)** 353-358.

- [190] V. Subramanian, E. E. Wolf & P. V. Kamat, *Catalysis with TiO₂/gold nanocomposites. Effect of metal particle size on the Fermi level equilibration*, J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 4943-4950.
- [191] G. Valverde-Aguilar, J. A. García-Macedo, V. Rentería-Tapia & M. Aguilar-Franco, *Photoconductivity studies on amorphous and crystalline TiO₂ films doped with gold nanoparticles*, Appl. Phys. A 103 (2011) 659-663.
- [192] N. Szydło & R. Poirier, *I-V and C-V characteristics of Au/TiO₂ Schottky diodes*, J. Appl. Phys. 51 (1980) 3310.
- [193] B. Kinaci, T. Asar, Y. Ozen & S. Ozcelik, *The analysis of Au/TiO₂/n-Si Schottky barrier diode at high temperatures using IV characteristics*, Opt. Adv. Mater. 5 (2011) 434-437.
- [194] N. Sakai, Y. Fujiwara, Y. Takahashi & T. Tatsuma, *Plasmon-resonance-based generation of cathodic photocurrent at electrodeposited gold nanoparticles coated with TiO₂ films.*, Chem. Phys. Chem. 10 (2009) 766-769.
- [195] D. Diesing & H. Nienhaus, *Chemische Reaktionen lassen Elektronen nicht kalt*, Essener Unikate 32 (2008) 90-99.
- [196] X. Z. Li & F. B. Li, *Study of Au/Au³⁺-TiO₂ photocatalysts toward visible photooxidation for water and wastewater treatment*, Environ. Sci. Technol. 35 (2001) 2381-2387.
- [197] D. Tsukamoto, Y. Shiraishi, Y. Sugano, S. Ichikawa, S. Tanaka & T. Hirai, *Gold nanoparticles located at the interface of anatase/rutile TiO₂ particles as active plasmonic photocatalysts for aerobic oxidation*, J. Am. Chem. Soc. 134 (2012) 6309-6315.
- [198] M. Murdoch, G. I. Waterhouse, M. A. Nadeem, J. B. Metson, M. A. Keane, R. F. Howe, J. Llorca & H. Idriss, *The effect of gold loading and particle size on photocatalytic hydrogen production from ethanol over Au/TiO₂ nanoparticles*, Nat. Chem. 3 (2011) 489-492.
- [199] P. Alagarsamy & R. Ramasamy, *TiO₂-Au nanocomposite materials modified photoanode with dual sensitizer for solid-state dye-sensitized solar cell*, J. Renew. Sustainable Energy (2013) 043101.
- [200] S. Chang, Q. Li, X. Xiao, K. Y. Wong & T. Chen, *Enhancement of low energy sunlight harvesting in dye-sensitized solar cells using plasmonic gold nanorods*, Energy & Environmental Sci. 5 (2012) 9444-9448.
- [201] E. Nakamura, A. Kogo, N. Sakai & T. Tatsuma, *Gold cluster/titanium dioxide heterojunction photovoltaic cell*, Appl. Phys. Lett. 105 (2014) 083113.

- [202] M. Gao, C. K. Peh, Y. Pan, Q. H. Xu & G. W. Ho, *Fine structural tuning of whereabout and clustering of metal-metal oxide heterostructure for optimal photocatalytic enhancement and stability*, *Nanoscale* 6 **(2014)** 12655-12664.
- [203] Y. Li, H. Wang, Q. Feng, G. Zhou & Z.-S. Wang, *Gold nanoparticles inlaid TiO₂ photoanodes: a superior candidate for high-efficiency dye-sensitized solar cells*, *Energy Environ. Sci.* 6 **(2013)** 2156.
- [204] Y. H. Su, W. H. Lai, L. G. Teoh, M. H. Hon & J. L. Huang, *Layer-by-layer Au nanoparticles as a Schottky barrier in a water-based dye-sensitized solar cell*, *Appl. Phys. A* 88 **(2007)** 173-178.
- [205] W. H. Lai, Y. H. Su, L. G. Teoh & M. H. Hon, *Commercial and natural dyes as photosensitizers for a water-based dye-sensitized solar cell loaded with gold nanoparticles*, *J. Photochem. Photobiol., A* 195 **(2008)** 307-313.
- [206] M. N. Rahaman, *Ceramic processing and sintering*, Marcel Dekker Inc., New York, **2003**.
- [207] K. E. J. Lehtinen & M. R. Zachariah, *Effect of coalescence energy release on the temporal shape evolution of nanoparticles*, *Phys. Rev. B* 63 **(2001)** 205402.
- [208] P. Zeng, S. Zajac, P. C. Clapp & J. A. Rifkin, *Nanoparticle sintering simulations*, *Mater. Sci. Eng. A* 252 **(1998)** 301-306.
- [209] V. N. Koparde & P. T. Cummings, *Sintering of titanium dioxide nanoparticles: a comparison between molecular dynamics and phenomenological modeling*, *J. Nanopart. Res.* 10 **(2008)** 1169-1182.
- [210] B. Buesser, A. J. Grohn & S. E. Pratsinis, *Sintering rate and mechanism of TiO₂ nanoparticles by molecular dynamics*, *J. Phys. Chem. C* 115 **(2011)** 11030-11035.
- [211] V. N. Koparde & P. T. Cummings, *Molecular dynamics simulation of titanium dioxide nanoparticle sintering*, *J. Phys. Chem. B* 109 **(2005)** 24280-24287.
- [212] D. Zhao, T. Peng, L. Lu, P. Cai, P. Jiang & Z. Bian, *Effect of annealing temperature on the photoelectrochemical properties of dye-sensitized solar cells made with mesoporous TiO₂ nanoparticles*, *J. Phys. Chem. C* 112 **(2008)** 8486-8494.
- [213] D. Wakuda, M. Hatamura & K. Suganuma, *Novel method for room temperature sintering of Ag nanoparticle paste in air*, *Chem. Phys. Lett.* 441 **(2007)** 305-308.
- [214] M. L. Allen, M. Aronniemi, T. Mattila, A. Alastalo, K. Ojanper, M. Suhonen & H. Sepp, *Electrical sintering of nanoparticle structures*, *Nanotechnology* 19 **(2008)** 175201.

-
- [215] J. Perelaer, B. J. de Gans & U. S. Schubert, *Ink jet printing and microwave sintering of conductive silver tracks*, Adv. Mater. 18 **(2006)** 2101-2104.
 - [216] S. Jung & J. H. Kim, *Sintering characteristics of TiO₂ nanoparticles by microwave processing*, Korean J. Chem. Eng. 27 **(2010)** 645-650.
 - [217] W. Steen, K. G. Watkins & J. Mazumder, *Laser material processing*, Springer, London, **2010**.
 - [218] B. Karunagaran & R. T. R. Kumar, *Optical constants of DC magnetron sputtered titanium dioxide thin films measured by spectroscopic ellipsometry*, Cryst. Res. 38 **(2003)** 773-778.
 - [219] D. Bäuerle, *Laser processing and chemistry*, Springer, Berlin, **2011**.
 - [220] B. Klingebiel, *Laserinduzierte Bromierung organischer Monoschichten*, Dissertation, Universität Duisburg-Essen **(2011)**.
 - [221] U. Diebold, *The surface science of titanium dioxide*, Surf. Sci. Rep. 48 **(2003)** 53-229.
 - [222] S. J. Smith, R. Stevens, S. Liu, G. Li, A. Navrotsky, J. Boerio-Goates & B. F. Woodfield, *Heat capacities and thermodynamic functions of TiO₂ anatase and rutile: Analysis of phase stability*, Am. Mineral. 94 **(2009)** 236-243.
 - [223] D. Cabaleiro, J. Nimo, M. J. Pastoriza-Gallego, M. M. Piñeiro, J. L. Legido & L. Lugo, *Thermal conductivity of dry anatase and rutile nano-powders and ethylene and propylene glycol-based TiO₂ nanofluids*, J. Chem. Thermodyn. 83 **(2015)** 67-76.
 - [224] X.-M. Wu, L. Wang, Z.-C. Tan, G.-H. Li & S.-S. Qu, *Preparation, Characterization, and Low-Temperature Heat Capacities of Nanocrystalline TiO₂ Ultrafine Powder*, J. Solid State Chem. 156 **(2001)** 220-224.
 - [225] P. Laakso, S. Ruotsalainen, E. Halonen, M. Mäntysalo & A. Kemppainen, *Sintering of printed nanoparticle structures using laser treatment*, Proc. ICALEO N 205 **(2009)** 1360-1366.
 - [226] P. F. Moonen, I. Yakimets & J. Huskens, *Fabrication of transistors on flexible substrates: from mass-printing to high-resolution alternative lithography strategies*, Adv. Mater. 24 **(2012)** 5526-5541.
 - [227] T. Kumpulainen, J. Pekkanen, J. Valkama, J. Laakso, R. Tuokko & M. Mäntysalo, *Low temperature nanoparticle sintering with continuous wave and pulse lasers*, Opt. Laser Technol. 43 **(2011)** 570-576.

- [228] S. H. Ko, H. Pan, C. P. Grigoropoulos, C. K. Luscombe, J. M. J. Frechet & D. Poulikakos, *All-inkjet-printed flexible electronics fabrication on a polymer substrate by low-temperature high-resolution selective laser sintering of metal nanoparticles*, Nanotechnology 18 **(2007)** 345202.
- [229] H. Exner & R. Ebert, *Selektives Lasersintern*, Laser Technik Journal 5 **(2008)** 51-53.
- [230] X. Yan & P. E. N. G. Gu, *A review of rapid prototyping technologies and systems*, Comput. Aided. Des. 28 **(1996)** 307-318.
- [231] J. P. Kruth, X. Wang, T. Laoui & L. Froyen, *Lasers and materials in selective laser sintering*, Assembly Auto. 23 **(2003)** 357-371.
- [232] A. Sandmann, C. Notthoff & M. Winterer, *Continuous wave ultraviolet-laser sintering of ZnO and TiO₂ nanoparticle thin films at low laser powers*, J. Appl. Phys. 113 **(2013)** 0443101-0443106.
- [233] G. Mincuzzi, L. Vesce, A. Reale, C. Di, Aldo & T. M. Brown, *Efficient sintering of nanocrystalline titanium dioxide films for dye solar cells via raster scanning laser*, Appl. Phys. Lett. 95 **(2009)** 103312.
- [234] G. Mincuzzi, M. Schulz Ruhtenberg, L. Vesce, A. Reale, A. Di Carlo, A. Gillner & T. M. Brown, *Laser processing of TiO₂ films for dye solar cells: a thermal, sintering, throughput and embodied energy investigation*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications 22 **(2014)** 308-317.
- [235] H. Pan, S. H. Ko, N. Misra & C. P. Grigoropoulos, *Laser annealed composite titanium dioxide electrodes for dye-sensitized solar cells on glass and plastics*, Appl. Phys. Lett. 94 **(2009)** 071117.
- [236] H. Kim, G. P. Kushto, C. B. Arnold, Z. H. Kafafi & A. Piqué, *Laser processing of nanocrystalline TiO₂ films for dye-sensitized solar cells*, Appl. Phys. Lett. 85 **(2004)** 464-466.
- [237] H. Kim, R. C. Y. Auyeung, M. Ollinger, G. P. Kushto, Z. H. Kafafi & A. Piqué, *Laser-sintered mesoporous TiO₂ electrodes for dye-sensitized solar cells*, Appl. Phys. A 83 **(2006)** 73-76.
- [238] G. Mincuzzi, L. Vesce, M. Liberatore, A. Reale, A. Di Carlo & T. M. Brown, *Laser-Sintered Films for Dye Solar Cell Fabrication: An Electrical, Morphological, and Electron Lifetime Investigation*, IEEE T. Electron. Dev. 58 **(2011)** 3179-3188.

- [239] N. Crespo-Monteiro, N. Destouches, T. Epicier, L. Balan, F. Vocanson, Y. Lefkir & J.-Y. Michalon, *Changes in the Chemical and Structural Properties of Nanocomposite Ag:TiO Films during Photochromic Transitions*, J. Phys. Chem. C 118 **(2014)** 24055-24061.
- [240] N. Destouches, J. Martínez-García, M. Hébert, N. Crespo-Monteiro, G. Vitrant, Z. Liu, A. Trémeau, F. Vocanson, F. Pigeon, S. Reynaud & Y. Lefkir, *Dichroic colored luster of laser-induced silver nanoparticle gratings buried in dense inorganic films*, J. Opt. Soc. Am. B 31 **(2014)** 1-7.
- [241] L. Nadar, R. Sayah, F. Vocanson, N. Crespo-Monteiro, A. Boukenter, S. Sao Joao & N. Destouches, *Influence of reduction processes on the colour and photochromism of amorphous mesoporous TiO₂ thin films loaded with a silver salt.*, Photochem. Photobiol. Sci. 10 **(2011)** 1810-1816.
- [242] N. Crespo-Monteiro, N. Destouches, L. Nadar, S. Reynaud, F. Vocanson & J. Y. Michalon, *Irradiance influence on the multicolor photochromism of mesoporous TiO₂ films loaded with silver nanoparticles*, Appl. Phys. Lett. 99 **(2011)** 1731061-1731063.
- [243] N. Destouches, N. Crespo-Monteiro, G. Vitrant, Y. Lefkir, S. Reynaud, T. Epicier, Y. Liu, F. Vocanson & F. Pigeon, *Self-organized growth of metallic nanoparticles in a thin film under homogeneous and continuous-wave light excitation*, J. Mater. Chem. C 2 **(2014)** 6256-6263.
- [244] N. Destouches, Y. Battie, N. Crespo-Monteiro, F. Chassagneux, L. Bois, S. Bakhti, F. Vocanson, N. Toulhoat, N. Moncoffre & T. Epicier, *Photo-directed organization of silver nanoparticles in mesostructured silica and titania films*, J. Nanopart. Res. 15 **(2013)** 1-10.
- [245] Z. Liu, N. Destouches, G. Vitrant, Y. Lefkir, T. Epicier, F. Vocanson, S. Bakhti, Y. Fang, B. Bandyopadhyay & M. Ahmed, *Understanding the Growth Mechanisms of Ag Nanoparticles Controlled by Plasmon-Induced Charge Transfers in Ag-TiO Films*, J. Phys. Chem. C 119 **(2015)** 9496-9505.
- [246] Y. Tian & T. Tatsuma, *Plasmon-induced photoelectrochemistry at metal nanoparticles supported on nanoporous TiO₂*, Chem. Commun. 16 **(2004)** 1810-1811.
- [247] W. Zhou, T. Li, J. Wang, Y. Qu, K. Pan, Y. Xie, G. Tian, L. Wang, Z. Ren, B. Jiang & H. Fu, *Composites of small Ag clusters confined in the channels of well-ordered mesoporous anatase TiO₂ and their excellent solar-light-driven photocatalytic performance*, Nano Res. 7 **(2014)** 731-742.

Literaturverzeichnis

- [248] D. Gong, W. C. J. Ho, Y. Tang, Q. Tay, Y. Lai, J. G. Highfield & Z. Chen, *Silver decorated titanate/titania nanostructures for efficient solar driven photocatalysis*, J. Solid State Chem. 189 **(2012)** 117-122.
- [249] S. Hardt, A. Hamid, C. Weise, I. Wlokas, H. Wiggers & C. Schulz, *Experimental and Numerical Investigation of Flame Spray assisted TiO₂ Synthesis from Titaniumtetraisopropoxide*, Proceedings of the 5th European Combustion Meeting, Cardiff **(2011)**
- [250] E. Abbe, *Beiträge zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung*, Archiv für mikroskopische Anatomie 9 **(1873)** 413-418.
- [251] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, C. Fiori & L. E., *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, Springer, New York, **2007**.
- [252] ICAN, *Datenblätter der Großgeräte*, <https://www.uni-due.de/cenide/ican/tools.shtml>, (21.07.2015)
- [253] G. Binnig, C. F. Quate & C. Gerber, *Atomic force microscope*, Phys. Rev. Lett. 56 **(1986)** 930-933.
- [254] V. L. Mironov, *Fundamentals of scanning probe microscopy*, NT-MDT, Novgorod, **2004**.
- [255] A. Albinati & B. T. M. Willis, *The Rietveld method in neutron and X-ray powder diffraction*, J. Appl. Crystallogr. 15 **(1982)** 361-374.
- [256] L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louer & P. Scardi, *Rietveld refinement guidelines*, J. Appl. Crystallogr. 32 **(1999)** 36-50.
- [257] H. M. Rietveld, *The Rietveld Method: A Retrospection*, Zeitschrift für Kristallographie 225 **(2010)** 545-547.
- [258] R. Allmann, *Röntgen-Pulverdiffraktometrie: "Rechnergestützte Auswertung, Phasenanalyse und Strukturbestimmung"*, Springer, Berlin, **2003**.
- [259] U. Balachandran & N. G. Eror, *Raman spectra of titanium dioxide*, J. Solid State Chem. 42 **(1982)** 276-282.
- [260] M. Moskovits, *Surface-enhanced spectroscopy*, Rev. Mod. Phys. 57 **(1985)** 783-828.
- [261] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol & K. D. Bomben, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, ULVAC-Phi, Inc., Chigasaki, **1992**.
- [262] D. Briggs & M. P. Seah, *Practical Surface Analysis Vol. 1-Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, 1990*, John Wiley & Sons Inc., Chichester, **1990**.
- [263] H. Piller, *Microscope Photometry*, Springer, Berlin, **1997**.

- [264] Tascon GmbH, *ToF-SIMS*, http://www.tascon.eu/media/de/Praxis/Analysetechniken/ToF-SIMS_de.pdf, (11.10.2015)
- [265] ODB-TEC, *Flugzeit-Sekundärionen- Massenspektrometrie (TOF-SIMS)*, http://www.odt-tec.de/00_downloads/ODB_Analytik_TOF-SIMS.pdf, (11.10.2015)
- [266] M. Selders & D. Bonnet, *Solarzellen*, Physik in unserer Zeit 10 **(1979)** 3-16.
- [267] D. Wöhrle & O. R. Hild, *Organische Solarzellen. Energie der Zukunft*, Chemie in unserer Zeit 44 **(2010)** 174-189.
- [268] E. Haro-Poniatowski, R. Rodriguez-Talavera, H. M. de la Cruz, O. Cano-Corona & R. Arroyo-Murillo, *Crystallization of nanosized titania particles prepared by the sol-gel process*, J. Mater. Res. 9 **(1994)** 2102-2108.
- [269] X. Xue, W. Ji, Z. Mao, H. Mao, Y. Wang, X. Wang, W. Ruan, B. Zhao & J. R. Lombardi, *Raman Investigation of Nanosized TiO₂: Effect of Crystallite Size and Quantum Confinement*, J. Phys. Chem. C 116 **(2012)** 8792-8797.
- [270] N. Satoh, T. Nakashima, K. Kamikura & K. Yamamoto, *Quantum size effect in TiO₂ nanoparticles prepared by finely controlled metal assembly on dendrimer templates*, Nat. Nanotechnol. 3 **(2008)** 106-111.
- [271] A. L. Bassi, D. Cattaneo, V. Russo, C. E. Bottani, E. Barborini, T. Mazza, P. Piseri, P. Milani, F. O. Ernst & K. Wegner, *Raman spectroscopy characterization of titania nanoparticles produced by flame pyrolysis: the influence of size and stoichiometry*, J. Appl. Phys. 98 **(2005)** 074305.
- [272] Y.-H. Zhang, C. K. Chan, J. F. Porter & W. Guo, *Micro-Raman spectroscopic characterization of nanosized TiO₂ powders prepared by vapor hydrolysis*, J. Mater. Res. 13 **(1998)** 2602-2609.
- [273] L. Schade, S. Franzka, S. Hardt, H. Wiggers & N. Hartmann, *Sintering of thin titanium dioxide nanoparticle films via photothermal processing with ultraviolet continuous-wave lasers*, Appl. Surf. Sci. 278 **(2013)** 336-340.
- [274] T. Radhakrishnan, *The optical properties of titanium dioxide*, Proceedings of the Indian Academy of Sciences-Section A 35 **(1952)** 117-125.
- [275] H. Y. Zheng, H. X. Qian & W. Zhou, *Analyses of surface coloration on TiO₂ film irradiated with excimer laser*, Appl. Surf. Sci. 254 **(2008)** 2174-2178.
- [276] C. Sol & R. J. D. Tilley, *Ultraviolet laser irradiation induced chemical reactions of some metal oxides*, J. Mater. Chem. 11 **(2001)** 815-820.

Literaturverzeichnis

- [277] J. C. Parker & R. W. Siegel, *Calibration of the Raman spectrum to the oxygen stoichiometry of nanophase TiO₂*, Appl. Phys. Lett. 57 **(1990)** 943-945.
- [278] S. K. Gupta, R. Desai, P. K. Jha, S. Sahoo & D. Kirin, *Titanium dioxide synthesized using titanium chloride: size effect study using Raman spectroscopy and photoluminescence*, J. Raman Spectrosc. **(2009)** 350-355.
- [279] S. Balaji, Y. Djaoued & J. Robichaud, *Phonon confinement studies in nanocrystalline anatase TiO₂ thin films by micro Raman spectroscopy*, J. Raman Spectrosc. 37 **(2006)** 1416-1422.
- [280] S. Kelly, F. H. Pollak & M. Tomkiewicz, *Raman spectroscopy as a morphological probe for TiO₂ aerogels*, J. Phys. Chem. B 101 **(1997)** 2730-2734.
- [281] V. Swamy, B. C. Muddle & Q. Dai, *Size-dependent modifications of the Raman spectrum of rutile TiO₂*, Appl. Phys. Lett. 89 **(2006)** 163118-163118.
- [282] B. Demri, M. Hage-Ali, M. Moritz, J. L. Kahn & D. Muster, *X-ray photoemission study of the calcium/titanium dioxide interface*, Appl. Surf. Sci. 108 **(1997)** 245-249.
- [283] J. L. Sullivan, S. Saied & I. Bertoti, *Effect of ion and neutral sputtering on single crystal TiO₂*, Vacuum 42 **(1991)** 1203-1208.
- [284] H. Jensen, A. Soloviev, Z. Li & E. G. Sogaard, *XPS and FTIR investigation of the surface properties of different prepared titania nano-powders*, Appl. Surf. Sci. 246 **(2005)** 239-249.
- [285] V. V. Atuchin, V. G. Kesler, N. V. Pervukhina & Z. Zhang, *Ti 2p and O 1s core levels and chemical bonding in titanium-bearing oxides*, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 152 **(2006)** 18-24.
- [286] H. Idriss & M. A. Barteau, *Characterization of TiO₂ surfaces active for novel organic syntheses*, Catal. Lett. 26 **(1994)** 123-139.
- [287] J. Yu, X. Zhao & Q. Zhao, *Effect of surface structure on photocatalytic activity of TiO₂ thin films prepared by sol-gel method*, Thin solid films 379 **(2000)** 7-14.
- [288] Z. Song, J. Hrbek & R. Osgood, *Formation of TiO₂ Nanoparticles by Reactive-Layer-Assisted Deposition and Characterization by XPS and STM*, Nano Lett. 5 **(2005)** 1327-1332.
- [289] T. Le Mercier, J.-M. Mariot, F. Goubard, M. Querton, M.-F. Fontaine & C. F. Hague, *Structural and chemical transformations induced by laser impact on TiO₂ and Nb₂O₅*, J. Phys. Chem. Solids 58 **(1997)** 679-684.

- [290] T. Le Mercier, M. Quarton, M. Fontaine, C. F. Hague & J. Mariot, *Near-surface defects created by 355 nm laser irradiation of rutile*, J. Appl. Phys. 76 **(1994)** 3341-3346.
- [291] H. Liu, W. Yang, Y. Ma, Y. Cao, J. Yao, J. Zhang & T. Hu, *Synthesis and characterization of titania prepared by using a photoassisted sol-gel method*, Langmuir 19 **(2003)** 3001-3005.
- [292] U. Sirimahachai, N. Ndiege, R. Chandrasekharan, S. Wongnawa & M. A. Shannon, *Nanosized TiO_2 particles decorated on SiO_2 spheres (TiO_2/SiO_2): synthesis and photocatalytic activities*, J. Sol-Gel Sci. Technol. 56 **(2010)** 53-60.
- [293] R. P. Netterfield, P. J. Martin, C. G. Pacey, W. G. Sainty, D. R. McKenzie & G. Auchterlonie, *Ion-assisted deposition of mixed TiO_2 - SiO_2 films*, J. Appl. Phys. 66 **(1989)** 1805.
- [294] A. Y. Stakheev, E. S. Shpiro & J. Apijok, *XPS and XAES study of titania-silica mixed oxide system*, J. Phys. Chem. **(1993)** 5668-5672.
- [295] S. Iwamoto, S. Iwamoto, M. Inoue, H. Yoshida, T. Tanaka & K. Kagawa, *XANES and XPS Study of Silica-Modified Titanias Prepared by the Glycothermal Method*, Chem. Mater. 17 **(2005)** 650-655.
- [296] Phi, *MultiPak Software Manual*, Version 9, Chigasaki City, **2010**.
- [297] C. N. Sayers & N. R. Armstrong, *X-ray photoelectron spectroscopy of TiO_2 and other titanate electrodes and various standard titanium oxide materials: surface compositional changes of the TiO_2 electrode during photoelectrolysis*, Surf. Sci. 77 **(1978)** 301-320.
- [298] T. Choudhury, S. O. Saied, J. L. Sullivan & A. M. Abbot, *Reduction of oxides of iron, cobalt, titanium and niobium by low-energy ion bombardment*, J. Phys. D: Appl. Phys. 22 **(1989)** 1185-1195.
- [299] J. Yao, J. Shao, H. He & Z. Fan, *Optical and electrical properties of TiO_x thin films deposited by electron beam evaporation*, Vacuum 81 **(2007)** 1023-1028.
- [300] S. Bartkowski, M. Neumann, E. Z. Kurmaev, V. V. Fedorenko, S. N. Shamin, V. M. Cherkashenko, S. N. Nemnonov, A. Winiarski & D. C. Rubie, *Electronic structure of titanium monoxide*, Phys. Rev. B 56 **(1997)** 10656-10667.
- [301] S. O. Saied, J. L. Sullivan, T. Choudhury & C. G. Pearce, *A comparison of ion and fast atom beam reduction in TiO_2* , Vacuum 38 **(1988)** 917-922.
- [302] A. Thompson, D. Attwood, E. Gullikson, M. Howells, K. J. Kim, J. Kirz, J. Kortright, I. Lindau, P. Pianatta & A. Robinson, *X-Ray Data Booklet*, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, **2001**.

Literaturverzeichnis

- [303] G. Bertoni, E. Beyers, J. Verbeeck, M. Mertens, P. Cool, E. F. Vansant & G. Van Tendeloo, *Quantification of crystalline and amorphous content in porous samples from electron energy loss spectroscopy*, Ultramicroscopy 106 **(2006)** 630-635.
- [304] E. Stoyanov, F. Langenhorst & G. Steinle-Neumann, *The effect of valence state and site geometry on Ti L_{3,2} and O K electron energy-loss spectra of Ti_xO_y phases*, Am. Mineral. 92 **(2007)** 577-586.
- [305] C. N. Huang, J. S. Bow, Y. Zheng, S. Y. Chen, N. Ho & P. Shen, *Nonstoichiometric Titanium Oxides via Pulsed Laser Ablation in Water*, Nanoscale Res. Lett. 5 **(2010)** 972-985.
- [306] P. E. Batson, *Current trends for EELS studies in physics*, Microsc. Microanal. Microstruct. 2 **(1991)** 395-402.
- [307] K. Dzialkowski, *Lasersintern von Titandioxid-Nanopartikel-Schichten*, Bachelorarbeit, Universität Duisburg-Essen **(2013)**.
- [308] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC press, Boca Raton, **2005**.
- [309] R. Jose, V. Thavasi & S. Ramakrishna, *Metal Oxides for Dye-Sensitized Solar Cells*, J. Am. Ceram. Soc. 92 **(2009)** 289-301.
- [310] A. Kay & M. Grätzel, *Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 44 **(1996)** 99-117.
- [311] J. Li, Y. Ye, L. Shen, J. Chen & H. Zhou, *Densification and grain growth during pressureless sintering of TiO₂ nanoceramics*, Mater. Sci. Eng. A 390 **(2005)** 265-270.
- [312] H. Hahn, J. Logas & R. S. Averback, *Sintering characteristics of nanocrystalline TiO₂*, J. Mater. Res. 5 **(1990)** 609-614.
- [313] P. I. Gouma & M. J. Mills, *Anatase-to-Rutile Transformation in Titania Powders*, J. Am. Ceram. Soc. 84 **(2001)** 619-622.
- [314] X.- Ding & X.- Liu, *Correlation between anatase-to-rutile transformation and grain growth in nanocrystalline titania powders*, J. Mater. Res. 13 **(1998)** 2556-2559.
- [315] J. S. Anderson & R. J. D. Tilley, *Crystallographic shear in oxygen-deficient rutile: An electron microscope study*, J. Solid State Chem. 2 **(1970)** 472-482.
- [316] W. D. Callister, *Materials science and engineering: an introduction*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **2007**.

- [317] R. Schlögl & S. B. Abd Hamid, *Nanocatalysis: mature science revisited or something really new*, Angew. Chem. Int. Ed. 43 **(2004)** 1628-1637.
- [318] M. Strauss, C. M. Maroneze, J. M. de Souza e Silva, F. A. Sigoli, Y. Gushikem & I. O. Mazali, *Annealing temperature effects on sol-gel nanostructured mesoporous $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ and its photocatalytic activity*, Mater. Chem. Phys. 126 **(2011)** 188-194.
- [319] D. M. Tobaldi, A. Tucci, A. S. Škapin & L. Esposito, *Effects of SiO_2 addition on TiO_2 crystal structure and photocatalytic activity*, J. Eur. Ceram. Soc. 30 **(2010)** 2481-2490.
- [320] Z. Liu, F. Chen, P. Fang, S. Wang, Y. Gao, F. Zheng, Y. Liu & Y. Dai, *Study of adsorption-assisted photocatalytic oxidation of benzene with $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ nanocomposites*, Appl. Catal., A: General 451 **(2013)** 120-126.
- [321] M. K. Nowotny, L. R. Sheppard, T. Bak & J. Nowotny, *Defect Chemistry of Titanium Dioxide. Application of Defect Engineering in Processing of TiO_2 -Based Photocatalysts*, J. Phys. Chem. C 112 **(2008)** 5275-5300.
- [322] X. Chen, L. Liu & F. Huang, *Black titanium dioxide (TiO_2) nanomaterials*, Chem. Soc. Rev. 44 **(2015)** 1861-1885.
- [323] X. Chen, L. Liu, P. Y. Yu & S. S. Mao, *Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals*, Science 331 **(2011)** 746-750.
- [324] X. Xin, T. Xu, J. Yin, L. Wang & C. Wang, *Management on the location and concentration of Ti^{3+} in anatase TiO_2 for defects-induced visible-light photocatalysis*, Appl. Catal. B: Environmental 176-177 **(2015)** 354-362.
- [325] N. Crespo-Monteiro, N. Destouches, L. Saviot, S. Reynaud, T. Epicier, E. Gamet, L. Bois & A. Boukenter, *One-Step Microstructuring of TiO_2 and Ag- TiO_2 Films by Continuous Wave Laser Processing in the UV and Visible Ranges*, J. Phys. Chem. C 116 **(2012)** 26857-26864.
- [326] M. Lau, R. G. Niemann, M. Bartsch & W. O'Neill, *Near-field-enhanced, off-resonant laser sintering of semiconductor particles for additive manufacturing of dispersed Au-ZnO-micro/nano hybrid structures*, Appl. Phys. A **(2014)** 1023-1030.
- [327] L. Schade, S. Franzka, K. Dzialkowski, S. Hardt, H. Wiggers, S. Reichenberger, P. Wagner & N. Hartmann, *Resonant photothermal laser processing of hybrid gold/titania nanoparticle films*, Appl. Surf. Sci. **(2014)** 48-52.
- [328] J. F. Li, Y. F. Huang, Y. Ding, Z. L. Yang, S. B. Li, X. S. Zhou, F. R. Fan, W. Zhang, Z. Y. Zhou & D. Y. Wu, *Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy*, Nature 464 **(2010)** 392-395.

- [329] S. S. R. Dasary, A. K. Singh, D. Senapati, H. Yu & P. C. Ray, *Gold nanoparticle based label-free SERS probe for ultrasensitive and selective detection of trinitrotoluene*, J. Am. Chem. Soc. 131 **(2009)** 13806-13812.
- [330] S. E. Bell & M. R. McCourt, *SERS enhancement by aggregated Au colloids: effect of particle size*, Phys. Chem. Chem. Phys. 11 **(2009)** 7455-7462.
- [331] I. Arabatzis, *Characterization and photocatalytic activity of Au/TiO₂ thin films for azo-dye degradation*, J. Catal. 220 **(2003)** 127-135.
- [332] J. Arbiol, J. Cerda, G. Dezanneau, A. Cirera, F. Peiro, A. Cornet & J. R. Morante, *Effects of Nb doping on the TiO₂ anatase-to-rutile phase transition*, J. Appl. Phys. 92 **(2002)** 853-861.
- [333] L. Schade, S. Franzka, M. Thomas, U. Hagemann & N. Hartmann, *Resonant laser processing of nanoparticulate Au/TiO₂ films on glass supports: Photothermal modification of a photocatalytic nanomaterial*, Surf. Sci. in Press.
- [334] G. Silversmit, G. De Doncker & R. De Gryse, *A mineral TiO₂ (001) anatase crystal examined by XPS*, Surf. Sci. Spectra 9 **(2002)** 21-29.
- [335] M. P. Casaletto, A. Longo, A. Martorana, A. Prestianni & A. M. Venezia, *XPS study of supported gold catalysts: the role of Au⁰ and Au^{+δ} species as active sites*, Surf. Interface Anal. 38 **(2006)** 215-218.
- [336] F. B. Li & X. Z. Li, *Photocatalytic properties of gold/gold ion-modified titanium dioxide for wastewater treatment*, Appl. Catal., A 228 **(2002)** 15-27.
- [337] V. Subramanian, E. E. Wolf & P. V. Kamat, *Influence of Metal/Metal Ion Concentration on the Photocatalytic Activity of TiO₂-Au Composite Nanoparticles*, Langmuir 19 **(2003)** 469-474.
- [338] C. Sönnichsen, T. Franzl, T. Wilk, G. Von Plessen & J. Feldmann, *Plasmon resonances in large noble-metal clusters*, New J. Phys. 4 **(2002)** 93.
- [339] U. Kreibig & M. Vollmer, *Optical properties of metal clusters*, Springer-Verlag, Berlin, **1995**.
- [340] J. T. Seo, Q. Yang, W. J. Kim, J. Heo, S. M. Ma & J. Austin, *Optical nonlinearities of Au nanoparticles and Au/Ag coreshells*, Opt. Lett. **(2009)**
- [341] A. A. Ismail, D. W. Bahnemann, I. Bannat & M. Wark, *Gold Nanoparticles on Mesoporous Interparticle Networks of Titanium Dioxide Nanocrystals for Enhanced Photonic Efficiencies*, J. Phys. Chem. C 113 **(2009)** 7429-7435.

- [342] Y. Tian & T. Tatsuma, *Mechanisms and applications of plasmon-induced charge separation at TiO₂ films loaded with gold nanoparticles.*, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 7632-7637.
- [343] K. Yu, Y. Tian & T. Tatsuma, *Size effects of gold nanoparticles on plasmon-induced photocurrents of gold-TiO₂ nanocomposites.*, Phys. Chem. Chem. Phys. 8 (2006) 5417-5420.
- [344] A. Lüken, M. Muhler & J. Strunk, *On the role of gold nanoparticles in the selective photooxidation of 2-propanol over Au/TiO₂.*, Phys Chem Chem Phys 17 (2015) 10391-10397.
- [345] S. Sarina, E. R. Waclawik & H. Zhu, *Photocatalysis on supported gold and silver nanoparticles under ultraviolet and visible light irradiation*, Green Chem. 15 (2013) 1814-1833.
- [346] C. Clavero, *Plasmon-induced hot-electron generation at nanoparticle/metal-oxide interfaces for photovoltaic and photocatalytic devices*, Nature Photon 8 (2014) 95-103.
- [347] L. Zang, W. Macyk, C. Lange, W. F. Maier, C. Antonius, D. Meissner & H. Kisch, *Visible-light detoxification and charge generation by transition metal chloride modified titania*, Chem. Eur. J. 6 (2000) 379-384.
- [348] A. Di Paola, G. Marcì, L. Palmisano, M. Schiavello, K. Uosaki, S. Ikeda & B. Ohtani, *Preparation of Polycrystalline TiO₂ Photocatalysts Impregnated with Various Transition Metal Ions: Characterization and Photocatalytic Activity for the Degradation of 4-Nitrophenol*, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 637-645.
- [349] S. Muduli, O. Game, V. Dhas, K. Vijayamohanan, K. A. Bogle, N. Valanoor & S. B. Ogale, *TiO₂-Au plasmonic nanocomposite for enhanced dye-sensitized solar cell (DSSC) performance*, Sol. Energy 86 (2012) 1428-1434.
- [350] T. Kawawaki, Y. Takahashi & T. Tatsuma, *Enhancement of dye-sensitized photocurrents by gold nanoparticles: effects of dye-particle spacing*, Nanoscale 3 (2011) 2865-2867.
- [351] K. G. Deepa, P. Lekha & S. Sindhu, *Efficiency enhancement in DSSC using metal nanoparticles: A size dependent study*, Sol. Energy 86 (2012) 326-330.
- [352] C. Nahm, H. Choi, J. Kim, D.-R. Jung, C. Kim, J. Moon, B. Lee & B. Park, *The effects of 100 nm-diameter Au nanoparticles on dye-sensitized solar cells*, Appl. Phys. Lett. 99 (2011) 253107.

- [353] T. H. Meen, J. K. Tsai, S. M. Chao, Y. C. Lin, T. C. Wu, T. Y. Chang, L. W. Ji, W. Water, W. R. Chen, I. T. Tang & C. J. Huang, *Surface plasma resonant effect of gold nanoparticles on the photoelectrodes of dye-sensitized solar cells*, *Nanoscale Res. Lett.* 8 **(2013)** 450.
- [354] J. Du, J. Qi, D. Wang & Z. Tang, *Facile synthesis of Au@TiO₂ core-shell hollow spheres for dye-sensitized solar cells with remarkably improved efficiency*, *Energy Environ. Sci.* 5 **(2012)** 6914-6918.
- [355] G. Sahu, S. W. Gordon & M. A. Tarr, *Synthesis and application of core-shell Au-TiO₂ nanowire photoanode materials for dye sensitized solar cells*, *RSC Adv.* 2 **(2012)** 573-582.
- [356] D. Behrenberg, S. Franzka, N. Petermann, H. Wiggers & N. Hartmann, *Photothermal laser processing of thin silicon nanoparticle films: on the impact of oxide formation on film morphology*, *Appl. Phys. A* 106 **(2012)** 853-861.
- [357] G. Chen, *Particularities of heat conduction in nanostructures*, *J. Nanopart. Res.* 2 **(2000)** 199-204.
- [358] J. M. Schliesser, S. J. Smith, G. Li, L. Li, T. F. Walker, T. Parry, J. Boerio-Goates & B. F. Woodfield, *Heat capacity and thermodynamic functions of nano-TiO₂ rutile in relation to bulk-TiO₂ rutile*, *J. Chem. Thermodyn.* 81 **(2015)** 311-322.
- [359] J. M. Schliesser, S. J. Smith, G. Li, L. Li, T. F. Walker, T. Parry, J. Boerio-Goates & B. F. Woodfield, *Heat capacity and thermodynamic functions of nano-TiO₂ anatase in relation to bulk-TiO₂ anatase*, *J. Chem. Thermodyn.* 81 **(2015)** 298-310.
- [360] D. De Ligny, P. Richet, E. F. Westrum Jr. & J. Roux, *Heat capacity and entropy of rutile (TiO₂) and nepheline (NaAlSiO₄)*, *Phys. Chem. Miner.* 29 **(2002)** 267-272.
- [361] W. R. Thurber & A. J. H. Mante, *Thermal Conductivity and Thermoelectric Power of Rutile (TiO₂)*, *Phys. Rev.* 139 **(1965)** A1655-1665.
- [362] J. S. Dugdale, J. A. Morrison & D. Patterson, *The effect of particle size on the heat capacity of titanium dioxide*, *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 224 **(1954)** 228-235.
- [363] X. Feng, X. Huang & X. Wang, *Thermal conductivity and secondary porosity of single anatase TiO₂ nanowire.*, *Nanotechnology* 23 **(2012)** 185701.
- [364] M. Saeedian, M. Mahjour-Shafiei, E. Shojaei & M. R. Mohammadizadeh, *Specific Heat Capacity of TiO₂ Nanoparticles*, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 9 **(2012)** 616-620.

- [365] A. Wittstock, B. Neumann, A. Schaefer, K. Dumbuya, C. Kübel, M. M. Biener, V. Zielasek, H.-P. Steinrück, J. M. Gottfried, J. Biener, A. Hamza & M. Bäumer, *Nanoporous Au: An Unsupported Pure Gold Catalyst?*, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 5593-5600.
- [366] D. Kramer, R. N. Viswanath & J. Weissmüller, *Surface-stress induced macroscopic bending of nanoporous gold cantilevers*, Nano Lett. 4 (2004) 793-796.
- [367] L. Schade, *Strukturierung und Funktionalisierung von nanoporösem Gold*, Diplomarbeit, Universität Duisburg-Essen (2010).
- [368] E. Seker, M. L. Reed & M. R. Begley, *Nanoporous gold: fabrication, characterization, and applications*, Materials 2 (2009) 2188-2215.
- [369] S. Parida, D. Kramer, C. Volkert, H. Rösner, J. Erlebacher & J. Weissmüller, *Volume Change during the Formation of Nanoporous Gold by Dealloying*, Phys. Rev. Lett. 97 (2006)
- [370] B. Klingebiel, L. Scheres, S. Franzka, H. Zuilhof & N. Hartmann, *Photothermal micro- and nanopatterning of organic/silicon interfaces*, Langmuir 26 (2010) 6826-6831.
- [371] M. Mathieu & N. Hartmann, *Sub-wavelength patterning of organic monolayers via non-linear processing with continuous-wave lasers*, New J. Phys. 12 (2010) 125017.
- [372] J. Wang, R. Xia, J. Zhu, Y. Ding, X. Zhang & Y. Chen, *Effect of thermal coarsening on the thermal conductivity of nanoporous gold*, J. Mater. Sci. 47 (2012) 5013-5018.
- [373] H. Göbel & P. Von Blanckenhagen, *A study of surface diffusion on gold with an atomic force microscope*, Surf. Sci. 331 (1995) 885-890.
- [374] X. Y. Lang, L. Y. Chen, P. F. Guan, T. Fujita & M. W. Chen, *Geometric effect on surface enhanced Raman scattering of nanoporous gold: Improving Raman scattering by tailoring ligament and nanopore ratios*, Appl. Phys. Lett. 94 (2009) 213109.
- [375] L. Zhang, X. Lang, A. Hirata & M. Chen, *Wrinkled nanoporous gold films with ultrahigh surface-enhanced Raman scattering enhancement*, ACS Nano 5 (2011) 4407-4413.
- [376] Y. Jiao, J. D. Ryckman, P. N. Ciesielski, C. A. Escobar, G. K. Jennings & S. M. Weiss, *Patterned nanoporous gold as an effective SERS template*, Nanotechnology 22 (2011) 295302.
- [377] L. H. Qian, A. Inoue & M. W. Chen, *Large surface enhanced Raman scattering enhancements from fracture surfaces of nanoporous gold*, Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 093113.

Literaturverzeichnis

- [378] L. Schade, S. Franzka, M. Biener, J. Biener & N. Hartmann, *Surface-enhanced Raman spectroscopy on laser-engineered ruthenium dye-functionalized nanoporous gold*, Appl. Surf. Sci. **(2015)** in Press.
- [379] Z. Qiu, M. Zhang, D. Y. Wu, S. Y. Ding, Q. Q. Zuo, Y. F. Huang, W. Shen, X. D. Lin, Z. Q. Tian & B. W. Mao, *Raman spectroscopic investigation on TiO_2 -N719 dye interfaces using $Ag@TiO_2$ nanoparticles and potential correlation strategies*, Chem. Phys. Chem. 14 **(2013)** 2217-2224.

8 Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

„Laserbasierte Modifikation von porösen TiO_2 -, TiO_2/Au - und Au -Materialien“

selbst verfasst und keine außer den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen benutzt habe, und dass die Arbeit in dieser oder ähnlicher Form noch bei keiner anderen Universität eingereicht wurde.

Essen, im Dezember 2015

9 Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.